Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber die Konstitution des Conhydrins (optisch-aktives α-Aethyl-piperidylalkin).

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

vorgelegt

AGAD BIBL.

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Reinhold Tschunke,

Assistent am chemischen Institut der Universität.

Donnerstag, den 27. Mai 1909, Vormittags 11 Uhr

im Musiksaal der Universität

Vortrag:

„Ueber die Bildung der Alkaloïde in den Pflanzen"

und

Promotion.

Breslau
Druck und Verlag H. Fleischmann
1909

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau.

Referent: Prof. Dr. **Gadamer.**

Examen rigorosum: 22. Mai 1909.

Meinen Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde zwischen Ostern 1908 und 1909 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Dem Leiter dieses Instituts, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. Ladenburg

erlaube ich mir für die freundliche Förderung meiner Studien und für sein mir stets bewiesenes Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich

Herrn Privatdozent Dr. Karl Löffler

verpflichtet, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke. Die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung derselben und das ausserordentliche Interesse, welches er mir gegenüber stets bekundete, wird mir unvergesslich bleiben.

Ferner gestatte ich mir Herrn

Professor Dr. Hintze

für das mir entgegengebrachte Wohlwollen herzlichst zu danken.

Ebenso danke ich den Herren

Professor Dr. W. Herz

Professor Dr. A. Sachs

Dr. Baumann

für die Förderung, die sie meinen Studien angedeihen liessen.

Im gefleckten Schierling (conium maculatum) sind bisher folgende Alkaloide aufgefunden worden:

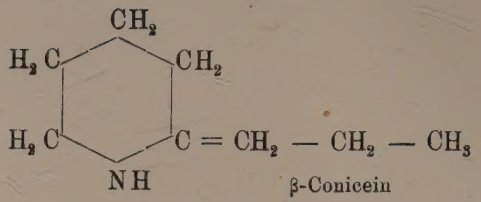
1. Das Coniin ($C_8H_{17}N$)
2. Das n-Methylconiin ($C_9H_{19}N$)
3. Das γ-Conicein ($C_8H_{15}N$)
4. Das Conhydrin ($C_8H_{17}NO$)
5. Das Pseudoconhydrin ($C_8H_{17}NO$)

Die ersteren drei sind ihrer Konstitution nach vollkommen erforscht und auch bereits synthetisch dargestellt worden. Anders verhält es sich mit den letzteren beiden. Das Pseudoconhydrin ist erst im Jahre 1891 von E. Merck[1]) entdeckt und von Ladenburg und Adam[2]) näher untersucht worden. Obwohl über dessen Konstitution bereits mehrere Annahmen vorlagen, die allerdings nicht durch einwandfreie Beweise gestützt sind, so ist doch erst durch eine ganz neue Arbeit von Löffler[3]) die Zahl der für das Pseudoconhydrin in Betracht kommenden Konstitutionsformeln scharf abgegrenzt worden.

Was das Conhydrin anbelangt, so war es auch hierfür noch nicht gelungen, eine einwandfreie Konstitutionsformel aufzustellen, obwohl über dieses Alkaloid bisher weit mehr als über Pseudoconhydrin gearbeitet worden ist. Ehe ich über die Versuche berichte, die ich zur Festlegung der Konstitution des Conhydrins unternommen habe, möchte ich in kurzem die seit der Entdeckung des Conhydrins (1856

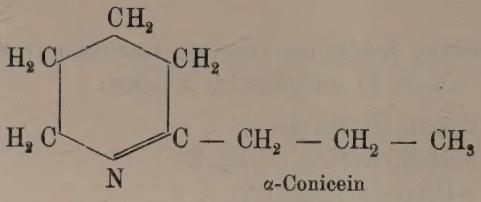
---

[1]) Merck, Ber. 24, 1671.
[2]) Ladenburg und Adam, Ber. 24, 1671 [1891].
[3]) Löffler, Ber. 42, 116 [1909].



β-Conicein

und



α-Conicein

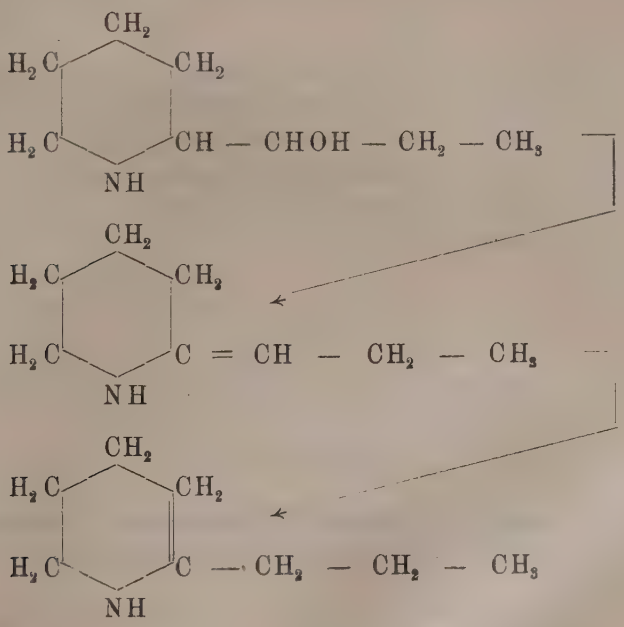
Das α-Conicein glaubte Hofmann auch aus dem oben erwähnten Jodid beim Kochen mit Alkali erhalten zu haben. Indess konnte Lellmann feststellen, dass die hierbei entstehende Base mit α-Conicein nicht identisch ist und bezeichnete sie als ε-Conicein. Was die Auffassung Hofmanns in bezug auf die Konstitution des Conhydrins anbelangt, so erweist sich diese als nicht zutreffend, wenn man in Betracht zieht, dass α- und β-Conicein optisch-aktiv sind. Befindet sich aber im Conhydrin die Hydroxylgruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom, so können bei der Abspaltung dieser Gruppe stets nur optisch-inaktive Substanzen resultieren.

Im Hinblick auf diese Unzulänglichkeit der Hofmannschen Konstitutionsformel stellten Pictet und Wolffenstein in ihrem Lehrbuche über Pflanzenalkaloide eine andere Konstitution auf. Da die inzwischen synthetisch dargestellten drei inaktiven α-Oxy-propyl-piperidine sich nicht als identisch erwiesen mit Conhydrin, da ferner durch Erhitzen desselben mit rauchender Salzsäure, sowie durch Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Jodconiin tertiäre gesättigte Coniceine entstehen, so glaubten sie letztere Vorgänge nur dann erklären zu können, wenn die Hydroxylgruppe oder das Jodatom, das diese im Jodconiin vertritt, nicht in der Seitenkette, sondern im Ringe sich befände,

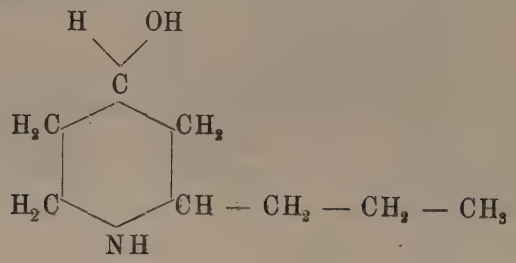
so muss man annehmen, dass Formel I vielleicht infolge der entstehenden Spannungsverhältnisse sich in die stabilere Form II umlagert, sodass ein desmotroger Uebergang von I nach II stattfinden dürfte.

Ein einwandfreier Beweis, dass dem γ-Conicein die von Wolffenstein gegebene Konstitution zukommt, ist allerdings nicht erbracht worden, und man kann nach der Bildungsweise desselben aus n-bromiertem Coniin beim Behandeln mit Kali immerhin auch die Formel I für γ-Conicein in Betracht ziehen. Jedenfalls ist sicher, dass das von mir aus Conhydrin und von A. W. Hofmann und später von Wolffenstein dargestellte γ-Conicein in jeder Hinsicht identische Körper sind.

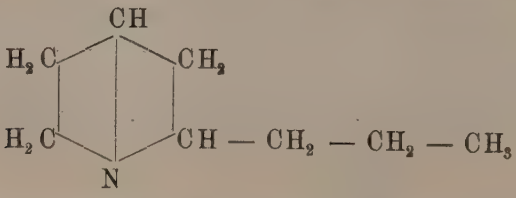
Nachdem aber dem Conhydrin nach dem obigen Befunde die Konstitution des α-Piperidyläthylalkins zukommt, war die Bildung des γ-Coniceins in einfacherer Weise, nämlich durch direkte Abspaltung von Wasser zu erklären:



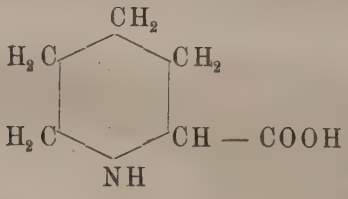
und zwar in γ-Stellung. Für Conhydrin wurde also folgende Formel aufgestellt:



Die in oben angegebener Weise entstehenden tertiären gesättigten Coniceine hätten dann folgenden Typus:



Abgesehen davon, dass diese Bindung zwischen N und γ-C Atom an sich nicht viel Wahrscheinlichkeit hatte, konnte die Unrichtigkeit dieser Konstitutionsformeln durch eine spätere Arbeit von Willstätter direkt bewiesen werden[1]). Dieser erhielt bei der Oxydation des Conhydrins mit Chromsäure α-Pipecolinsäure:



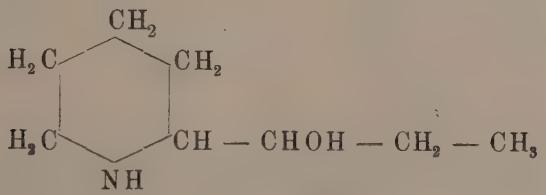
deren Konstitution durch die Synthese von Ladenburg[2]) festgelegt war. Die synthetische α-Pipecolinsäure wurde von

[1]) Ber. 34. 3166.
[2]) Ber. 24, 640, 25, 2768.

Mende[1]) gespalten, und die von Willstätter durch Oxydation des Conhydrins erhaltene aktive Säure erwies sich als identisch mit der Linkskomponente der gespaltenen Säure.

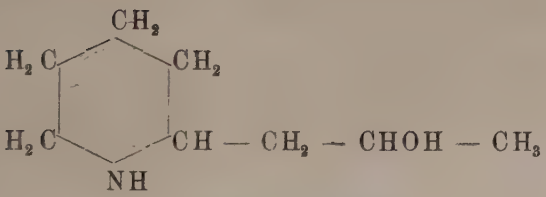
Aus der Bildung der α-Pipecolinsäus aus Conhydrin folgt, dass sich die Hydroxylgruppe des Conhydrins in der Seitenkette befinden muss. Dem Conhydrin konnte demnach nur noch eine der drei folgenden Strukturformeln zukommen:

I.



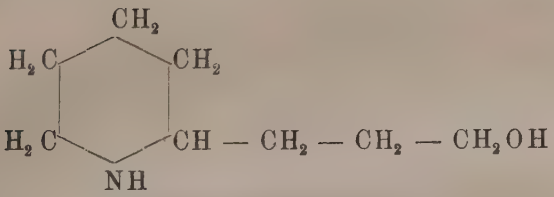
α-Piperidyläthylalkin

II.



α-Pipecolylmethylalkin

III.

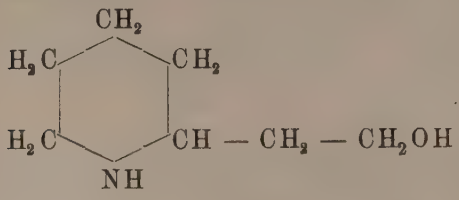


ω-Oxy-α-Propylpiperidin.

Von diesen Formeln konnte die letzte schon von vornherein als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden. Ab-

[1]) Ber. 29, 2887.

gesehen davon, dass diese Formel, die nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, die Isomerie der Coniceine nicht hinreichend erklären konnte, durfte sie auch bei der Oxydation nicht α-Piperidylpropionsäure erwarten lassen, denn aus dem nächst niederen Homologen, dem von Ladenburg[1]) dargestellten α-Pipecolylalkin:



erhielt man bei der Oxydation mittels Chromsäure eine Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt, also Piperidylessigsäure: $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Das ω-Oxy-α-Propylpiperidin war bisher noch nicht bekannt, denn das von Ladenburg und Adam[2]) durch Kondensation von Formaldehyd und α-Aethylpyridin dargestellte α-Lutidylalkin wurde später von Königs und Happe[3]) als eine Isopropylverbindung erkannt. Erst in neuester Zeit hat Flügel[4]) im chemischen Institut der Universität Breslau das oben genannte Alkin synthetisch dargestellt, welches aber absolut keine Aehnlichkeit mit Conhydrin erkennen liess, so besonders im Hinblick auf die ölige Konsistenz sowie auf den bedeutend höheren Siedepunkt (ca. 254—256°) des neuen Alkins.

Nachdem also aus den angegebenen Gründen auch Formel III. als nicht in Betracht kommend für die Konstitution des Conhydrins ausscheiden musste, blieben für diese nur noch die Formeln I und II übrig. Der der ersteren entsprechende Körper, das α-Aethylpiperidylalkin, ist von

---

[1]) Ber. 22, 2583.
[2]) Ber. 24, 1671.
[3]) Ber. 35, 1343.
[4]) Noch nicht veröffentlichte Arbeit.

Engler und Bauer[1]) synthetisch dargestellt worden, jedoch von ihnen nicht für die optisch inaktive Form des Conhydrins gehalten worden. Auch Willstätter[2]) schloss sich dieser Ansicht an, indem er gegen die Strukturidentität des α-Aethylpiperidylalkins und des Conhydrins den niedrigeren Siedepunkt der ersteren Base 214—216° geltend machte. Die grösste Wahrscheinlichkeit kam demnach Formel II zu, die das von Ladenburg[3]) synthetisch erhaltene α-Pipecolylmethylalkin darstellt, zumal da auch der Siedepunkt dieser Base (222—228°) mit dem des Conhydrins 225—226° übereinstimmt. Auch Ladenburg sprach schon die Vermutung aus, dass die neue synthetisch erhaltene Base die inaktive Form des Conhydrins sei. Diese Auffassung wurde weiterhin gestützt durch eine neuere Arbeit von Löffler[4]), in der er nachwies, dass das Conhydrin in bezug auf die Bildung der Coniceine ausserordentliche Aehnlichkeit mit dem inaktiven α-Pipecolylmethylalkin aufweist. Die in dieser Hinsicht gewonnenen Resultate fasst Löffler in folgender Weise zusammen:

1. Conhydrin und α-Pipecolylmethylalkin geben beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure auf 125° Jodconiine, die mit Natronlauge Jodwasserstoff abspalten und in je zwei isomere bicyklische Basen übergehen, die bis auf die Grösse der Ablenkung der Polarisationsebene völlige Uebereinstimmung zeigen und demnach gleiche Struktur haben. Es kommt ihnen folgende Konstitution zu:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH - CH_2 \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \quad\ | \\ CH_2 - CH_2 - \ N \ - CH \cdot CH_3 \end{array}$$

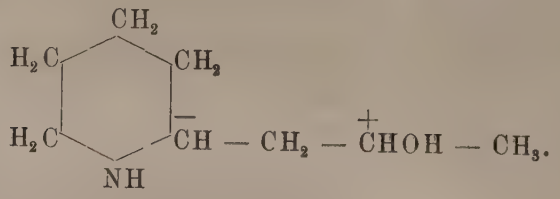
2. Desgleichen geben Conhydrin und α-Pipecolylmethylalkin beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 220° nach Abspaltung von Chlorwasserstoff mittels Natronlauge zwei

[1]) Ber. 24, 2530 u. 2536.
[2]) Ber. 34, 3166.
[3]) Ber. 22, 2583, Ber. 24, 1671.
[4]) Löffler, Habilitationsschrift 1907, Breslau.

bicyklische Coniceine, die untereinander und mit den aus Jodconiin gewonnenen isomer sind, von letzteren sich aber durch höheren Siedepunkt und höheres spezifisches Gewicht unterscheiden. Die Frage der Konstitution dieser Coniceine bleibt noch offen.

3. Sowohl aus Conhydrin, wie aus α-Pipecolylmethylalkin erhält man bei Abspaltung von Wasser mittels rauchender Salzsäure oder Phosphorpentoxyd zwei isomere, ungesättigte, sekundäre Basen, die als Allylpiperidine zu bezeichnen sind. Das β-Conicein ist ein linksdrehendes α-Allylpiperidin.

Aus dem völlig gleichen Verhalten des Conhydrins und α-Pipecolylmethylalkins zog Löffler den Schluss, dass das Conhydrin eine der aktiven Formen des α-Pipecolylmethylalkins ist, und zwar, da es rechtsdrehend ist, nach Ersatz des Hydroxyls durch Wasserstoff aber l-Coniin resultiert, die (— +) Form:



Demgemäss hatte Löffler[1]) bereits versucht das Conhydrin durch Spaltung des inaktiven Pipecolylmethylalkins synthetisch zu gewinnen, ein Versuch, der stets fehlschlug, gleichgültig ob die Spaltung mit d-Weinsäure, d-Kampfersulfosäure oder Bromkampfersulfosäure durchgefuhrt wurde.

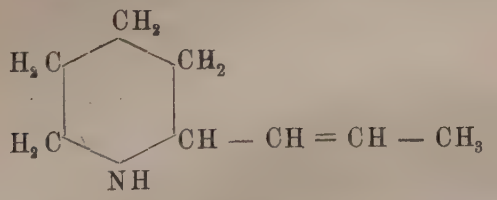
Wenn dieser Weg der Synthese auch zu keinem Resultate führte, so öffnete sich durch eine spätere Arbeit von Löffler und Friedrich[2]) eine andere Möglichkeit das Conhydrin synthetisch zu erhalten. Löffler und Friedrich hatten aus dem inaktiven α-Pipecolylmethylalkin durch

[1]) Löffler, Habilitationsschrift S. 39, 1907. Breslau.
[2]) Ber. 42. [1909].

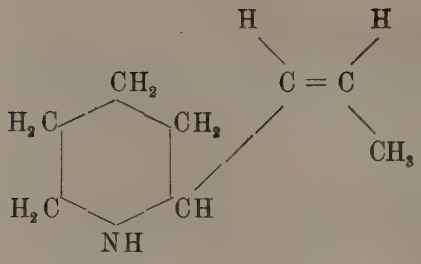
Wasserabspaltung das α-Allylpiperidin hergestellt, das sich mit Weinsäure glatt spalten liess. Die hierbei entstandene links drehende Form erwies sich als identisch mit dem aus Conhydrin durch Wasserabspaltung erhältlichen β-Conicein. Da weiterhin gezeigt wurde, dass aus dem inaktiven α-Allylpiperidin durch Anlagerung von Jodwasserstoff und nachherigem Ersatz des Jods durch Hydroxyl das α-Pipecolylmethylalkin wieder erhalten wurde, so durfte man hoffen, ausgehend von dem aktiven β-Conicein, unter Benutzung desselben Weges zu einem optisch-aktiven Pipecolylmethylalkin, also eventuell zu Conhydrin zu gelangen.

Angesichts des Umstandes, dass das β-Conicein synthetisch nur mit sehr viel Mühe und grossem Zeitversust, zudem in ganz geringen Mengen erhalten wird, wurde das für den Versuch erforderliche Ausgangsmaterial aus Conhydrin durch Abspaltung von Wasser mittels Phosphorpentoxyd dargestellt, und zwar wurde hierbei etwa in gleichen Mengen festes β-Conicein sowie die flüssige isomere Base, das l-Iso-α-allylpiperidin erhalten. Es gelang mir letztere Base durch sehr häufiges Umkrystallisieren des salzsauren Salzes völlig rein zu erhalten. Die reine Base erwies sich als identisch mit der von Löffler und Friedrich durch Spaltung gewonnenen optisch-aktiven Form des Iso-α-allylpiperidins, das bei der Wasserabspaltung aus α-Pipecolylmethylalkin stets neben dem festen α-Allylpiperidin gebildet wird.

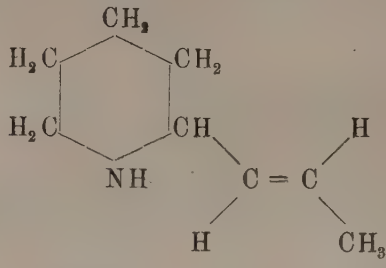
Was die Konstitution des β-Coniceins und des l-Iso-α-allylpiperidins anbelangt, so erkennt Löffler folgender Formel die grösste Wahrscheinlichkeit zu:



Diese Formel kann wieder in zwei stereoisomeren Formen, als cis- und trans-Form auftreten, und so würde z. B. dem β-Conicein die Formel:

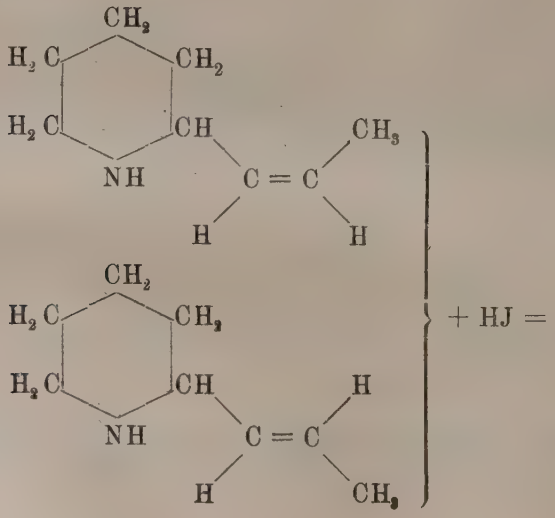


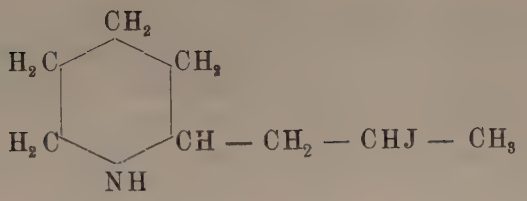
und dem Iso-α-allylpiperidin die Formel:



zukommen. Die Richtigkeit dieser Auffassung wird noch später bewiesen werden.

Ich lagerte nun sowohl an das β-Conicein als auch an das l-Iso-α-allylpiperidin Jodwasserstoff an und erhielt beide Male dasselbe Jodconiin. Die Anlagerung verläuft in folgendem Sinne:



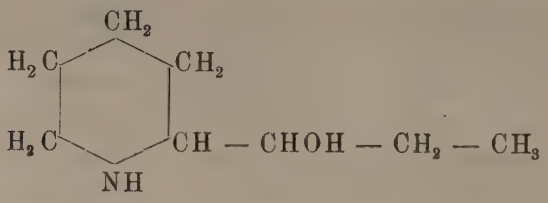


Die Stellung des Jods in diesem Jodconiin ist in der bereits erwähnten Weise von Löffler und Friedrich an dem entsprechenden inaktiven Jodid festgestellt worden.

Da das Jodconiin mit Alkali leicht in das bicyklische Conicein übergeht, konnte das Jod nicht auf dem gewönlichen Wege, durch Alkali oder Silberoxyd, in die entsprechende Hydroxylverbindung übergeführt werden, sondern dieses musste auf einem Umwege erreicht werden. Ich verfuhr hierbei genau so, wie Löffler und Friedrich beim inaktiven Jodid, indem ich das Jodconiin mit Silberacetat erwärmte und das gebildete Acetylderivat mit Kali verseifte. Hierbei erhielt ich ein rechtsdrehendes Alkin vom optischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 22{,}5^0$, das in grossen stark lichtbrechenden Tafeln auskrystallisierte, daneben in den Mutterlaugen eine linksdrehende Form in Nadeln. Da ich von einem linksdrehenden Conicein ausging, so waren bei der Einführung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatomes zwei diastereomere Formen zu erwarten, eine (— +) und eine (— —) Form, die ich auch in der Tat erhalten habe. Leider gelang es nicht, die linksdrehende Form ganz rein zu erhalten, da sie sich stets nur in den Mutterlaugen findet, wo sie nach dem Abdunsten des Lösungsmittels in Form von Nadeln mit syrupösen eutektischen Mischungen der Rechts- und Linksform durchsetzt ist.

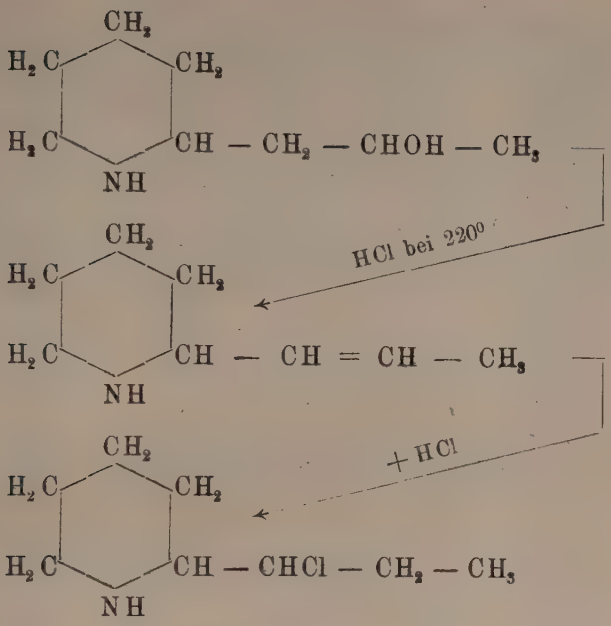
Mit beiden aktiven Formen, die nicht Antipoden sind, sind die der Theorie nach möglichen α-Pipecolymethylalkine erschöpft. Sie kommen in bezug auf die leichte Löslichkeit, den Schmelzpunkt und den Siedepunkt dem inaktiven α-Pipecolylmethylalkin äusserst nahe, unterscheiden sich aber in Hinsicht auf den Schmelzpunkt und die Löslichkeit ganz

auffallend von Conhydrin. Da also keine der beiden synthetisch dargestellten aktiven Formen des α-Pipecolylmethylalkins sich mit Conhydrin identisch erwies, so folgt daraus, dass die zuletzt angenommene Konstitution des Conhydrins auch nicht zutreffend ist, und man muss diesem dann die andere noch in Betracht kommende Konstitution zuschreiben:



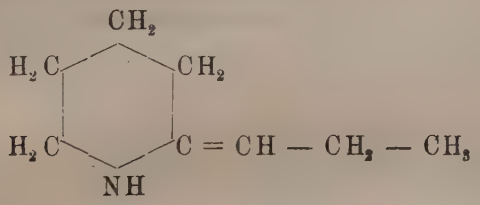
Nun hatte Löffler in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit, in der er die bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Conhydrin und nachheriger HCl Abspaltung aus dem gebildeten Chlorid entstandenen Coniceine studierte, ausser den bereits bekannten Basen: β-Conicein, l-Iso-α-allylpiperidin und α-Conicein, in den letzten Mutterlaugen der Chlorhydrate ein zerfliessliches Satz beobachtet, aus dem mit Hülfe des Jodcadmiumsalzes eine Base abgeschieden werden konnte, die in allen ihren Eigenschaften und Salzen vollkommen identisch war mit γ-Conicein. Als ich diesen Versuch wiederholte, gelangte ich zu demselben Resultate.

Löffler erklärte die Bildung von γ-Conicein in der Weise, dass die Salzsäure bei der hohen Temperatur nicht substituiere, sonderu sich in umgekehrtem Sinne an das intermediär durch Wasserabspaltung gebildete β-Conicein anlagere, also in folgendem Sinne:



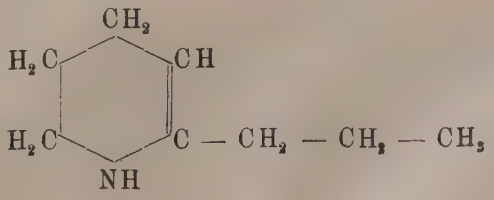
Aus dem so entstandenen Chlorid kann dann bei der Behandlung mit Kali unter HCl Abspaltung ein Körper von der Konstitution

I.



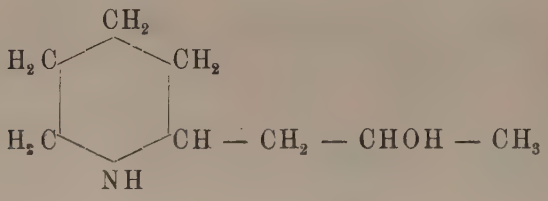
entstehen. Da dem γ-Conicein nach Wolffenstein nachfolgende Konstitution zukommt:

II.

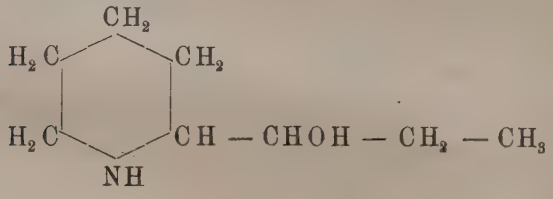


Demnach konnte man aber auch bei der Wasserabspaltung mit P_2O_5 die Bildung von γ-Conicein erwarten, und in der Tat lehrte der Versuch, dass sich bei der Reaktion neben dem festen β-Conicein und dem l-Iso-α-allylpiperidin auch γ-Conicein, wenn auch in geringer Menge bildet.

Ganz anders verhält sich aber das α-Pipecolylmethylalkin, welches bei der Wasserabspaltung mit P_2O_5 nur α-Allyl- und Iso-α-allylpiperidin liefert, eine Tatsache, die auf Grund der dem Alkin zukommenden Konstitution:



zu erwarten war, denn hier wäre die Bildung von γ-Conicein ohne tiefgreifende Aenderung im Molekül einfach unverständlich. Demnach zeigen Conhydrin und α-Pipecolylmethylalkin in diesem Punkte verschiedenes chemisches Verhalten, sodass man dem Conhydrin nicht die Form des α-Pipecolylmethylalkins zuschreiben kann, ein Befund, der sich ja auch durch die Synthese der optisch-aktiven α-Pipecolylmethylalkine ergeben hat. Folglich kommt für das Conhydrin einzig die Formel des α-Piperidyläthylalkins



in Betracht.

Zur Zeit hat diese Auffassung eine weitere Bestätigung erfahren durch Versuche von Arendt im hiesigen Institut [1]).

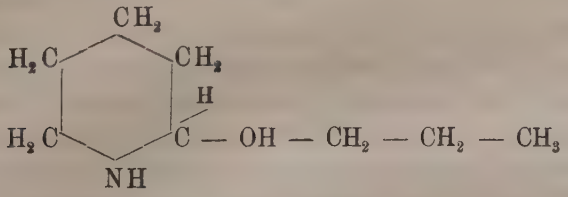
[1]) Noch unveröffentlichte Arbeit.

von Wertheim) in dieser Hinsicht ausgeführten Arbeiten zusammenfassen.

Schon Wertheim, der die empirische Zusammensetzung $C_8H_{17}NO$ des Conhydrins erkannt hatte, fand, dass sich Conhydrin unter der Einwirkung von P_2O_5 zersetzt. Das gebildete Produkt hielt er für Coniin, dem damals die Formel $C_8H_{15}N$ zugeschrieben wurde. A. W. Hofmann[1]) nahm später diese Wasserabspaltung mittels conc. Salzsäure bei 220° vor und konnte bestätigen, dass das gebildete Produkt in der Tat die Formel $C_8H_{15}N$ besitzt. Zugleich beobachtete er aber auch, dass dieses nicht einheitlich war, sondern ein Gemenge von zwei Basen, von denen die eine tertiär und flüssig war und als α-Conicein bezeichnet wurde, die andere sekundär und fest war und als β-Conicein bezeichnet wurde:

$$C_8H_{17}NO = H_2O + \underbrace{C_8H_{15}N}_{\text{α- und β-Conicein}}$$

Diese Tatsache, im Verein mit der Beobachtung, dass das Conhydrin bei der Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure ein Jodid liefert, das sich leicht zu Coniin reduzieren lässt, bewog Hofmann dem Conhydrin folgende Konstitutionsformel zuzuerkennen:

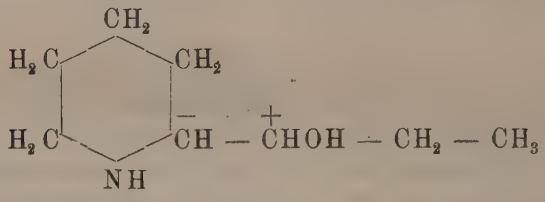


Aus einem Körper dieser Art könnte dann bei der Wasserabspaltung ein sekundäres und ein tertiäres Conicein in folgendem Sinne entstehen:

---

[1]) Ber. 15 II. 2315, Ber. 18 I. 5.

Letzterer behandelte das von Engler und Bauer dargestellte inaktive α-Piperidyläthylalkin, das ja nach all den Tatsachen die inaktive Form des Conhydrins sein musste, mit Phosphorpentoxyd in gleicher Weise wie beim Conhydrin und erhielt auch hier die gleichen Resultate, nämlich neben ungefähr gleichen Mengen von α-Allylpiperidin und Iso-α-allylpiperidin geringere Menge von γ-Conicein. Auch hieraus geht hervor, dass das α-Piperidylalkin die inaktive Form des Conhydrins ist, und zwar, da es in zwei diastereomeren Formen bekannt ist (die eine schmilzt bei 99—100°, die andere bei 69,5—71,5°), kommt zunächst die höher schmelzende Form in Betracht. Von dieser kann man wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit sagen, dass sie die (∓ ±) Razemform darstellt, und dass Conhydrin davon die (— +) Komponente ist:

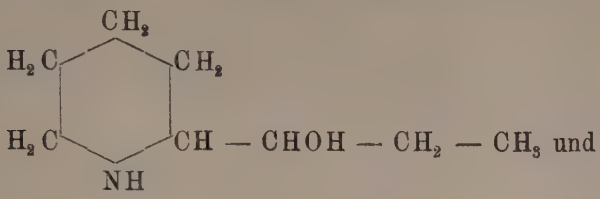


Denn Conhydrin ist rechtsdrehend, während sowohl die daraus entstehenden Allylpiperidine als auch das aus diesen entstehende Coniin und die von Willstätter[1]) durch Oxydation des Conhydrins dargestellte α-Pipecolinsäure die Polarisationsebene nach links drehen. In allen diesen Körpern ist das am Ringe beteiligte asymmetrische C-Atom linksdrehend. Da Conhydrin aber rechtsdrehend ist, dürfte die Aenderung der Drehrichtung durch die Einführung des zweiten asymmetrischen C-Atoms erfolgen. In diesem Sinne könnte man das Conhydrin symbolisch gesprochen als die (— +) Form des α-Piperidyläthylalkins bezeichnen.

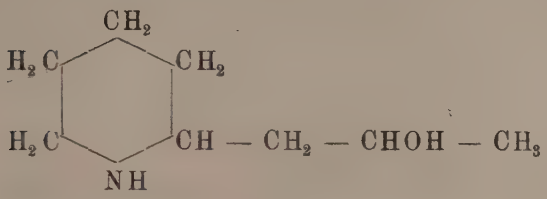
Mit der Konstitution des Conhydrins ist auch zugleich die des β-Coniceins und der anderen flüssigen ungesättigten

[1]) Willstätter, Ber. 34, 3166 [1901].

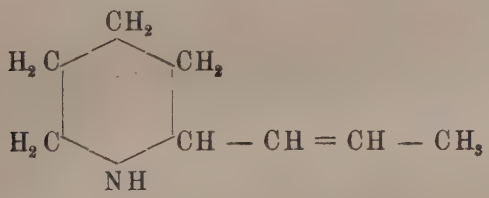
Base festgelegt. Nachdem aus dem Conhydrin und dem α-Pipecolylmethylalkin, also zwei Körpern vom Typus:



und



bei Wasserentziehung je zwei identische Körper entstehen, so kann die doppelte Bindung beider nur folgende Lage haben:



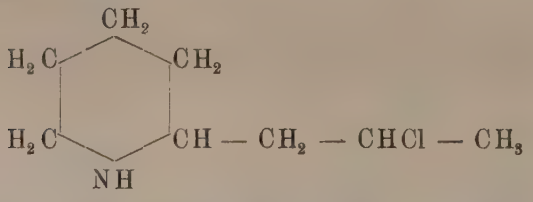
Ein Körper dieser Formel kann, wie schon erwähnt, in zwei (cis und trans) Formen auftreten, von denen die eine dem festen β-Conicein, die andere der flüssigen Base zukommen muss. Hieraus geht natürlich nicht hervor, welche von beiden Formen das β-Conicein und welche die andere Base vorstellt, auch dürfte die Entscheidung dieser Frage mit grossen Schwierigkeiten verknüpft sein.

Die Cis-trans-Isomerie des β-Coniceins und des l-Iso-α-Allylpiperidins ergibt sich überhaupt schon allein aus der Tatsache, dass beide optisch aktiv sind, was angesichts der Bildungsweise aus Conhydrin nur dann möglich ist, wenn

die doppelte Bindung in beiden Körpern an derselben oben angedeuteten Stelle liegt. Letzterer Befund entspricht ganz der schon früher erwähnten Ansicht, die Löffler in Hinsicht auf die Konstitutien der beiden Basen geäussert hat.

β-Conicein und l-Iso-α-Allylpiperidin verhalten sich durchaus wie cis-trans-Isomere. Sie geben, wie schon erwähnt, bei Anlagerung von Jodwasserstoff dasselbe Jodconiin, ebenso konnte ich nachweisen, dass sie auch Chlorwasserstoff anlagern unter Bildung desselben Chlorconiins. Umgekehrt erhielt ich aus dem Chlorconiin durch Abspaltung von HCl mittels alkoholischem Kali wieder beide Formen zurück. Mittels des Chlorides ist also ein Weg gegeben, das β-Conicein in das l-Iso-α-allylpiperidin und dieses wieder in das β-Conicein zurückzuverwandeln.

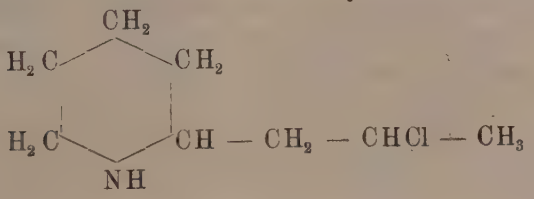
Aus diesem Chlorconiin, in dem das Chlor folgende Stellung einnimmt:



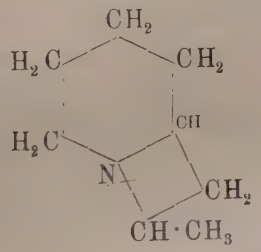
wie noch später gezeigt werden soll, entsteht bei der Abspaltung von HCl mittels alkoholischem Kali kein γ-Conicein, ein Verhalten, das durchaus dem des α-Pipecolylmethylalkins bei der H_2O Entziehung entspricht. Dagegen konnten geringe Mengen eines bicyklischen tertiären Coniceins durch das charakteristische Pikrat nachgewiesen werden.

Bei der Ueberführung des Chlorides in das entsprechende Alkin nach der beim Jodid angewandten Methode wurde in Sonderheit ein linksdrehendes α-Pipecolylmethylalkin erhalten. Wurde die Verseifung nicht mit Kali, sondern mit Kaliumkarbonatlösung durchgeführt, so wurde nebenher noch ein anormales Reaktionsprodukt aufgefangen, das neutral reagiert und sehr stark links dreht. Ueber die Konstitution dieses

Acetylderivates — um ein solches konnte es sich auf Grund der Bildungsweise wohl nur handeln — kann ich nichts Sicheres aussagen, da mehrere unter einander übereinstimmende Analysen nicht auf den zu erwartenden Körper vom Typus $C_5H_9N \cdot CH_2 \cdot CHO(CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$ stimmen. Aus diesem stark linksdrehenden Körper erhielt ich durch Kochen mit ccn. Kalilauge sofort ein reines Alkin, das sich als identisch erwies mit dem aus dem Jodconiin erhaltenen rechtsdrehenden α-Pipecolylmethylalkin. Hiermit ist auch die Stellung des Chlor in dem Chlorconiin folgendermassen festgelegt:

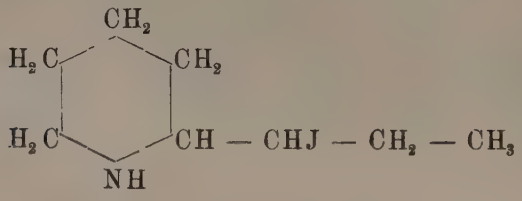


Nachdem das Conhydrin als strukturverschieden von dem α-Pipecolylmethylalkin erkannt war, blieb immer noch ein Umstand unerklärlich, und zwar die Bildung des ε-Coniceins Erhitzt man α-Pipecolylmethylalkin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und behandelt das entstandene Jodid mit Kali, so entsteht eine bicyklische Base folgender Art:

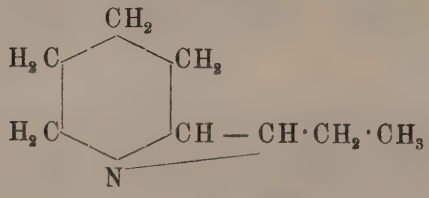


die sich als die inaktive Form des aus Conhydrin auf dieselbe Weise gewonnenen ε-Coniceins erweist. Dieses übereinstimmende Verhalten des α-Pipecolylmethylalkins und des Conhydrins führte zu der bisherigen Auffassung des Conhydrins. Ist indessen das Conhydrin ein optisch aktives

Piperidyläthylalkin, so müsste man erwarten, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoff ein Jodid folgender Art entsteht:



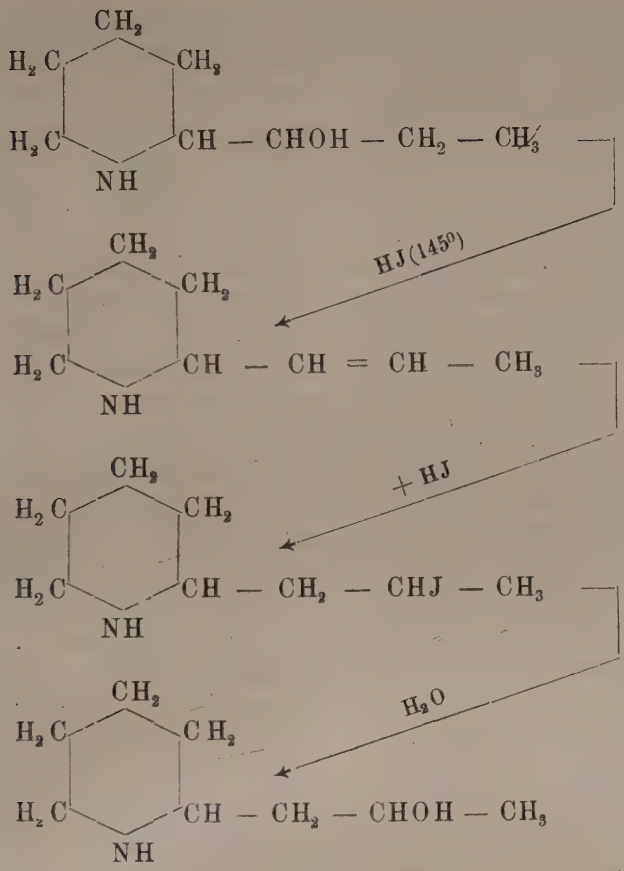
das dann beim Behandeln mit wässrigem Kali eventuell ein Conicein bildet, das neben dem Sechsring einen Dreiring enthält, also der Konstitution



entspricht.

Um diesen Widerspruch aufzuklären, untersuchte ich das Jodid, welches entsteht, wenn man Conhydrin mit Jodwasserstoffsäure erhitzt und konnte dabei feststellen, dass dieses Jodid identisch ist mit dem aus β-Conicein durch Anlagerung von HJ erhaltenen. Wurde das Jodid nach der bereits wiederholt beschriebenen Methode in das entsprechende Alkin übergeführt, so resultierte ein Körper, der durchaus nicht Conhydrin vorstellte, wohl aber ein Gemisch der synthetisch dargestellten rechts- und linksdrehenden α-Pipecolylmethylalkine.

Hieraus geht hervor, dass die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Conhydrin nicht im Sinne der Substitution erfolgt, sondern unter intermediärer Wasserabspaltung und HJ Anlagerung in der bekannten Weise. Folgendes Schema veranschaulicht den Vorgang:



Ist also das durch Einwirkung von HJ auf Conhydrin erhaltene Jodid strukturgleich mit dem aus α Pipecolmethylalkin zu gewinnenden, so müssen natürlich aus beiden dieselben bicyklischen Coniceine resultieren.

Mit Hülfe obiger Erklärung des Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung von HJ auf Conhydrin ist auch eine andere von Löffler gefundene Tatsache aufgeklärt, nämlich, dass das aus Conhydrin dargestellte ε-Conicein kein einheitlicher Körper ist, sondern ein Gemisch einer stark linksdrehenden und einer rechtsdrehenden Base derselben Struktur. Wird an das intermediär gebildete α-Allylpiperidin HJ addiert,

also an ein bereits vorhandenes asymmetrisches C-Atom (im Ringe) ein weiteres hinzugefügt (da wo sich das Jod befindet), so ist das entsprechende Jodid ein Gemisch zweier diastereomerer Formen (− +) und (− −), die dann bei der Abspaltung von HJ mittels Alkali wiederum zwei diastomere bicyklische Coniceine liefern, von denen das eine stark links dreht, das andere rechts, jedoch in geringerem Masse. Ein gleiches Resultat wird ja auch beim Ersatz des Jods gegen Hydroxyl erzielt, wo bei zwei α-Pipecolylmethylalkine entstehen, von denen das eine Rechts-, das andere Linksdrehung zeigt.

Die Tatsache, dass man aus Conhydrin bei der Einwirkung von HJ ein Jodid erhält, das beim Ersatz des Jods durch Hydroxyl nicht Conhydrin, sondern ein anderes Alkin und zwar ein Pipecolylmethylalkin liefert, spricht ebenfalls dafür, dass das Conhydrin nicht optisch aktives Pipicolylmethylalkin ist. Wäre dieses der Fall, so könnten bei der Einwirkung von HJ nur zwei Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes existieren. Entweder tritt das Jod direkt an die Stelle der Hydroxylgruppe, dann müsste man aus dem Jodid wieder Conhydrin zurückerhalten, was nicht zutrifft, oder es wird auch intermediär Wasser abgespalten, und dann müsste der Jodwasserstoff sich in der bekannten Weise anlagern und das durch Addition von HJ an das β-Conicein erhaltene Jodid bilden, das sich ebenfalls nicht in Conhydrin sondern in das aktive Pipecolylmethylalkin überführen lässt. Das Conhydrin verhält sich also bei der Einwirkung von HJ anders als das inaktive α-Pipecolylmethylalkin, das aus den angegebenen Gründen ein Jodid liefern muss, aus dem man dasselbe Alkin zurückerhalten kann.

Für die Strukturverschiedenheit des Conhydrins und des α-Pipecolylmethylalkins spricht noch ein neuer Versuch von Löffler, der nebeneinander beide Körper nach der Methode von Willstätter oxydierte. Aus Conhydrin wurde übereinstimmend mit den Angaben Willstätters Pipecolinsäure gefunden, aus dem Alkin entstand nur eine harzige dunkle Masse, aus der kein charakterisierter Körper erhalten werden konnte.

Schliesslich möchte ich noch den bereits früher erwähnten Einwurf Willstätters[1]) gegen die Strukturgleichheit des Conhydrins und des α-Pipecolylmethylalkins widerlegen, nämlich den niederen Siedepunkt dieses Alkins 214—216°, während Conhydrin bei 226—227° siedet. Dieser Einwurf beruht in der Tat nur auf einem Versehen, denn in den entsprechenden Arbeiten von Engler und Bauer[2]) konnte ich mich überzeugen, dass der Siedepunkt dieses Alkins garnicht angegeben ist, dagegen der des unreduzierten α-Pyridylaethylalkins zu 213—218°. Zum Schluss meiner theoretischen Ausführungen möchte ich die gewonnenen Resultate noch einmal zusammenfassen:

1. Durch Anlagerung von Halogenwasserstoff an l-α-Allylpiperidin und l-Iso-α-allylpiperidin und nachherigem Ersatz des Halogens durch Hydroxyl gelangt man zu zwei optisch-aktiven α-Pipecolymethylalkinen, die nicht Antipoden sind.

2. Conhydrin und α-Pipecolylmethylalkin verhalten sich bei der Wasserabspaltung mittels Phosphorpentoxyd verschieden. Aus Conhydrin erhält man neben β-Conicein und l-Iso-α-allylpiperidin γ-Conicein, aus α-Pipecolylmethylalkin nur die beiden ersteren Basen.

3. Bei der Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf Conhydrin erhält man ein Jodid, das mit dem durch Anlagerung von HJ an das β-Conicein entstandenen identisch ist und auch dieselben aktiven Pipecolylmethylalkine liefert.

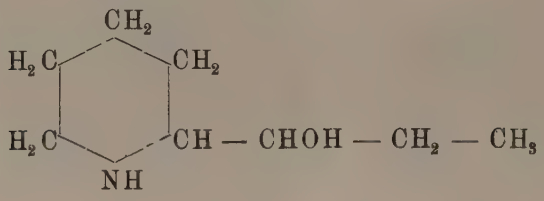
4. Aus den verschiedenen physikalischen Eigenschaften des Conhydrins und der synthetisch dargestellten optisch-aktiven α-Pipecolylmethylalkine, sowie aus der Verschiedenheit des chemischen Verhaltens des Conhydrins und des inaktiven α-Pipecolylmethylalkins bei der Wasserabspaltung mit Phosphorpentoxyd (γ-Conicein!) geht hervor, dass das Conhydrin nicht eine optisch-aktive Form des α-Pipecolyl-

---

[1]) Ber. 34, 3166.

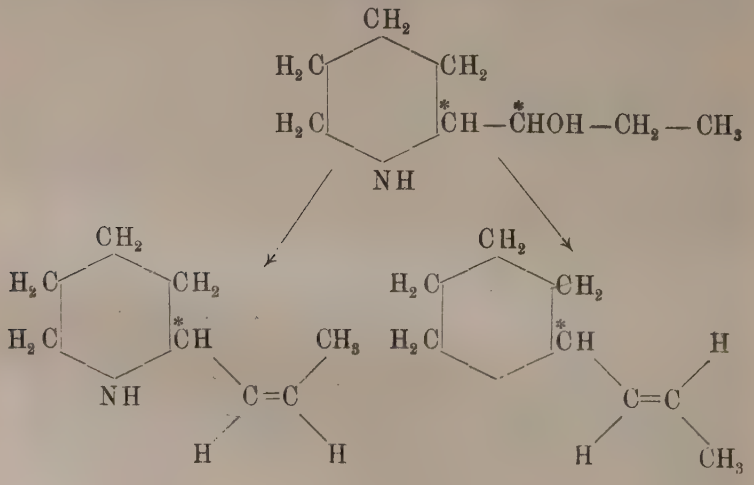
[2]) Ber. 24, 2530 u. 24, 2536.

methylalkins ist. Für Conhydrin kommt demnach nur noch folgende Formel in Betracht:



5. Die aus Conhydrin rein dargestellte sekundäre, flüssige, linksdrehende Base erweist sich als identisch mit der von Löffler und Friedrich durch Spaltung des inaktiven Iso-α-allylpiperidins erhaltenen aktiven l-Base.

6. Aus der Konstitution des Conhydrins ergibt sich ohne weiteres die des β-Coniceins und des l-Iso-α-allylpiperidins. Sie sind α-Allylpiperidine und isomer im Sinne der cis-trans-Isomerie, denn die Tatsache, dass aus Conhydrin zwei optisch aktive Allylpiperidine entstehen, kann nur erklärt werden, indem sie als cis-trans-Isomere auftreten:



Experimenteller Teil.

Ueber die Gewinnung des Conhydrins aus Coniinrückständen.

Coniinrückstände der Firma E. Merck können in folgender Weise zur Gewinnung von Conhydrin verwertet werden: Das schwarze teerartige Rohprodukt wird in einen sehr geräumigen Kolben gebracht und stark alkalisch gemacht Durch die zähe Masse wird ein lebhafter Wasserdampfstrom geleitet, wobei zunächst die in den Rückständen enthaltenen leicht flüchtigen Piperidine wie Coniin, N-Methylconiin etc. übergehen und sich in Form einer Oelschicht im Destillat abscheiden. Bei längerem Durchleiten von Wasserdampf gehen dann allmählich die schwerer flüchtigen Basen Conhydrin und Pseudoconhydrin über. Die wässrige Lösung im Destillat wird nun von der darüber schwimmenden Oelschicht getrennt, salzsauer gemacht und bis zur Syrupdicke eingedampft. Der schwarz gefärbte Syrup wird mit wenig Wasser aufgenommen und stark alkalisch gemacht, wobei sich Conhydrin und Ψ-Conhydrin in Form brauner glänzender Blättchen ausscheiden. Das alkalische Gemisch wird dann mit viel Aether durchgeschüttelt, wobei ein Teil, in Sonderheit Ψ Conhydrin, in Lösung geht, der grössere Teil schwimmt ungelöst im Aether. Die Aetherschicht wird dann durch ein trocknes Filter gesaugt und das auf dem Filter zurückbleibende Rohconhydrin mit wenig kaltem Aether gewaschen und an der Luft getrocknet. Nach drei-

maligem Umkrystallisieren aus wenig absolutem Alkohol war die Substanz rein und zeigte den Schmelzpunkt 120°. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 15 %. Die ätherische Lösung sowie die letzten Mutterlaugen der Umkrystallisationen können auf Ψ Conhydrin verarbeitet werden, indem man sie nach dem Trocknen mit Glaubersalz und dem Abdampfen des Lösungsmittels destilliert. Aus dem farblosen Destillat gewinnt man Ψ Conhydrin am besten durch Umkrystallisieren des salzsauren Salzes.

Darstellung des β-Coniceins und des l-Iso-α-allylpiperidins aus Conhydrin.

140 g reines Conhydrin wurden in einem grossen Kolben mit der 4fachen Menge Phosphorpentoxyd innig vermischt. Durch den Kolben wurde dann ein Strom von trockenem Wasserstoffgas hindurchgeleitet, und nachdem alle Luft durch Wasserstoff verdrängt war, wurde der Kolben in einem Oelbade langsam erhitzt, bis die Temperatur 120°—130° erreicht war. Das Gemisch wurde dann noch $1^1/_2$—2 Stunden im Wasserstoffstrom auf dieser Temperatur gehalten und dann langsam abkühlen gelassen. Zu der erkalteten Masse wurden unter starker äusserer Kühlung kleine Eisstückchen hinzugefügt, bis der Kolbeninhalt von Wasser durchsetzt war. Um die klebrige Masse zu lösen, musste der Kolben nachher auf dem Wasserbade erwärmt werden In dem Reaktionsgemisch konnte man durch den Geruch deutlich Kohlenwasserstoffe wahrnehmen, die durch einen kräftigen durch die saure Lösung geschickten Wasserdampfstrom entfernt wurden. Darauf wurde die Lösung unter Kühlung stark alkalisch gemacht, wobei sich eine ölige Schicht abschied, die mit Wasserdämpfen rasch überdestilliert werden konnte. Aus dem Destillat wurden die Basen mit Kali abgeschieden, mit festem KOH getrocknet und destilliert. Die Base, im ganzen ca. 65 g, sott sehr konstant bei 168° bis 171°. Aus dem Basengemisch krystallisierten bald die langen Nadeln des β-Coniceins aus, die recht kalt abgesaugt wurden. Die Krystalle wurden dann durch öfteres Abpressen

von der flüssigen Base möglichst getrennt und im geschlossenen Gefäss aufbewahrt. Der Schmelzpunkt des β-Coniceins ist 39°—41°.

Die abgesaugte flüssige Base wurde mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft. Der dunkel gefärbte, nicht ganz luftbeständige Rückstand wurde im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet und aus kochendem absoluten Aceton, dem ein wenig absoluter Alkohol beigemengt war, umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des Salzes, der zuerst etwa bei 156° lag, stieg nach 12maligem Umkrystallieren aus Aceton und wenig absolutem Alkohol bis auf 189—190°. Dieser Schmelzpunkt entspricht dem des salzsauren Salzes der rechtsdrehenden Antipode, die von Löffler und Friedrich[1]) durch Spaltung des inaktiven Iso-α-allylpiperidins erhalten wurde. Das salzsaure Salz des l-Iso-α-allylpiperidins bildet ebenso wie das des β-Coniceins schöne Nadeln, die in Alkohol und Wasser spielend, in Aceton etwas schwerer löslich sind. Die Trennung der salzsauren Salze des β-Coniceins und des l-Iso-α-allylpiperidins ist eine sehr mühsame und man erhält nur eine minimale Ausbeute an letzterer Base (aus ca. 40 g Gemisch konnte ich nur 0,9 g reines Salz erhalten), sodass es A. W. v. Hofmann, welcher die Anwesenheit der flüssigen Base gleichfalls konstatierte, nicht gelang, sie rein darzustellen. Eine Erklärung hierfür ist darin zu suchen, dass das salzsaure l-Iso-α-allylpiperidin als leichter lösliches Salz sehr hartnäckig das schwerer lösliche Salz des β-Coniceins mit sich führt und bei der fortschreitenden Krystallisation eventuell letzteres angereichert wird. So erhielt ich auch bei einem späteren Versuch der Reingewinnung des l-Iso-α-allylpiperidins nach wiederholtem Umkrystallisieren des Salzgemisches eine Fraktion, die bei 181° schmolz, und deren Schmelzpunkt nach weiterem Umkrystallisieren nicht mehr in die Höhe ging, sie stellte also reines β-Coniceinchlorhydrat vor. Leider gelang es nicht einen anderen Weg zur Trennung der beiden Basen zu finden, da Pikrat, Quecksilbersalz,

[1]) Löffler und Friedrich, Ber. 42, 108 [1909].

Platinsalz und Goldsalz ölig ausfallen oder äusserst leicht löslich sind.

Aus dem salzsauren Salz wurde die Base in Freiheit gesetzt, getrocknet und destilliert. Der Siedepunkt lag sehr konstant bei $169^1/_2$—170°.

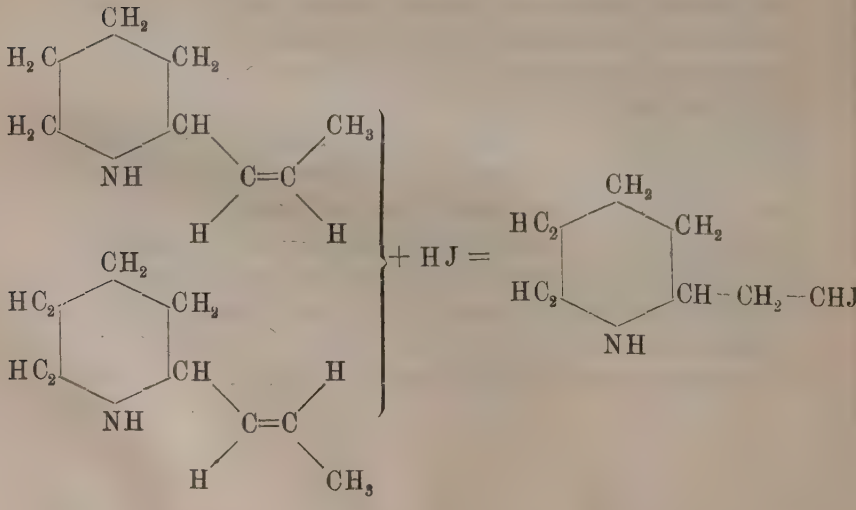
Die Base stellt eine farblose Flüssigkeit dar von scharfem Coniceingeruch und erstarrt erst in einer sehr starken Kältemischung.

Das spezifische Gewicht wurde bei 15° ermittelt und zu $d_4^{15} = 0{,}8672$ gefunden. Friedrich gibt für das synthetisch erhaltene α-Allylpiperidin $d_4^{15} = 0{,}8670$ an.

Das optische Drehungsvermögen wurde im 3 cm. Rohr bestimmt. Es ergab sich ein Ablenkungswinkel von $\alpha = -7{,}554°$, also der Drehungswinkel $\alpha^D = -25{,}17°$. Das spezifische Drehungsvermögen berechnet sich hieraus zu $[\alpha]^D = -29{,}02°$ und das molekulare Drehungsvermögen zu $[M]^D = -36{,}33°$. Von Friedrich sind für die rechtsdrehende Antipode geringere Drehungswerte gefunden worden und zwar $\alpha^D = +21{,}51$, $[\alpha]^D = +24{,}81$ und $[M]^D = +31{,}06$.

Die Differenzen erklären sich wohl damit, dass Friedrich infolge Mangels an Material die Spaltung nicht vollkommen zu Ende führen konnte.

Anlagerung von Jodwasserstoff an β-Conicein und l-Iso-α-allylpiperidin.



22 g festes β-Conicein wurden allmählich und unter guter Kühlung in die 6—8fache Menge bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure eingetragen, wobei sich bald weisse Krystalle des schwer löslichen Jodides abschieden. Das Reaktionsgemisch wurde dann in Röhren eingeschlossen unter Zugabe von ca. 1 g roten Phosphor in jedes Rohr und 8 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Erkalten hatten sich reichliche Mengen des Jodhydrates der Jodbase in Form derber Nadeln abgeschieden. Diese wurden in kochendem Wasser gelöst und die Lösung von dem Phosphor abfiltriert. Beim Erkalten krystallisierte das Jodprodukt in Form schöner weisser Nadeln aus, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 195—198° hatten, der sich auch nach wiederholtem Umkrystallisieren nicht änderte. Desgleichen wiesen die aus der Mutterlauge erhaltenen Krystalle denselben Schmelzpunkt auf.

Durch die Anlagerung von Jodwasserstoff an das β-Conicein wird ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom eingeführt, das die Bildung zweier Jodide, einer (— +) und einer (— —) Form, bedingen kann. Die Jodide scheinen indessen dieselbe Löslichkeit zu haben, da sie sich durch Krystallisation aas Wasser und Alkohol nicht trennen liessen.

Das jodwasserstoffsaure Jodid ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, noch leichter in kochendem Alkohol. Eine 2 prozentige wässrige Lösung desselben im Dezimeterrohr in den Polarisationsapparat gebracht, liess keine Drehung erkennen. Dagegen drehte die mit Kaliumkarbonat in Freiheit gesetzte und in Aether aufgenommene Jodbase die Ebene des polarisierten Lichtes erheblich nach links.

Analyse: 0,2051 g Substanz gaben
0,2530 g AgJ

Berechnet auf: $C_8H_{16}NJ \cdot HJ$	Gefunden:
66,78 %	66,65 %

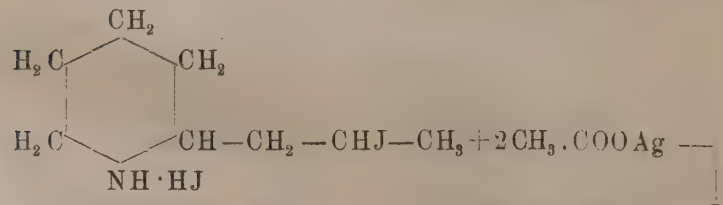
Genau in derselben Weise wurde daraufhin das flüssige l-Iso-α-allylpiperidin zu dem Jodid verarbeitet. Hierzu konnte ich aus Mangel an Material freilich nicht die reinste

Form der flüssigen Base verwenden. Ich vereinigte daher die bei der Reinigung des salzsauren Salzes der flüssigen Base erhaltenen zahlreichen Mutterlaugen und setzte die Base daraus in Freiheit. Die Trennung der flüssigen Base von dem festen β-Conicein ist somit bei diesem Versuche wie bei allen späteren durch blosses Absaugen des β-Coniceins bei 0° ausgeführt worden. Sie enthält demnach stets noch geringe Mengen von β-Conicein gelöst, was aber für die damit durchgeführten Versuche belanglos ist, wie aus dem Späteren hervorgehoben wird.

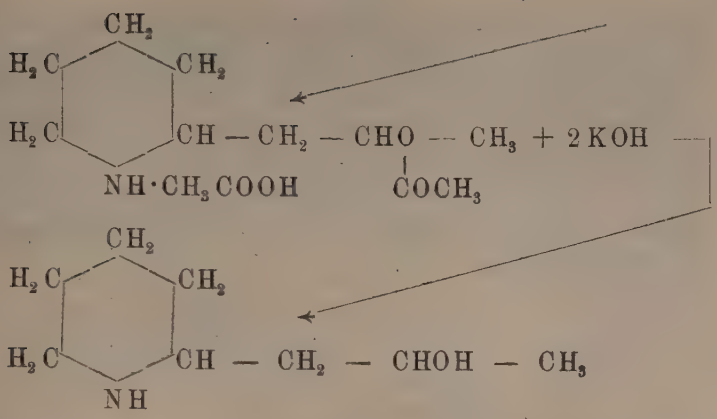
Das aus dem l-Iso-α-allylpiperidin erhaltene Jodid zeigte den Schmelzpunkt 194°—198° und war auch in Krystallform und Löslichkeit vollständig übereinstimmend mit dem aus dem β-Conicein gewonnenen. Da der Schmelzpunkt der Jodide aus der festen und der flüssigen Base ein immerhin ziemlich unglatter war, so dass man nicht mit absoluter Sicherheit auf die Identität beider schliessen konnte, so wurden die Jodide nicht vereinigt, sondern getrennt weiter verarbeitet.

Dass dem entstandenen Jodid die am Anfang dieses Abschnittes aufgezeichnete Konstitution zukommt, ist von Löffler und Friedrich[1]) an dem aus dem inaktiven α-Allylpiperidin auf dieselbe Weise erhaltenen Jodid nachgewiesen worden.

Umsetzung des Jodids in das Acetylalkin und Verseifung des letzteren zum activen α-Pipecolylmethylalkin.



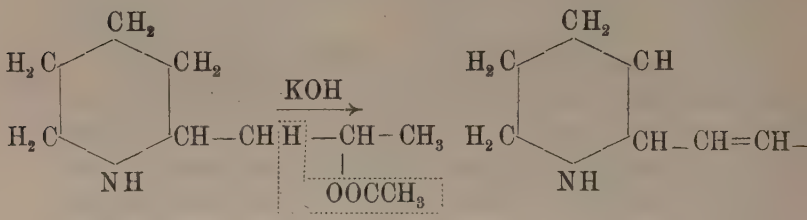
[1]) Löffler und Friedrich, Ber. 42, 108 [1909].



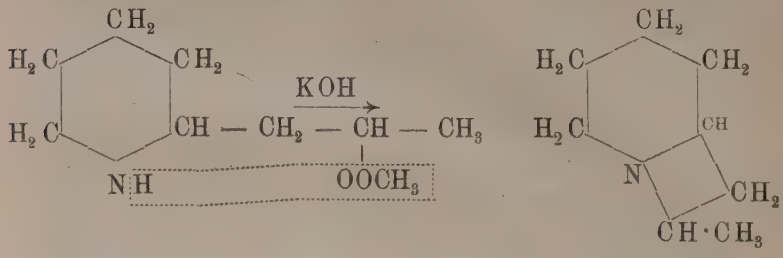
Ein Mol Jodid wurde mit zwei Mol Silberacetat mehrere Stunden auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt. Dann wurde die Lösung von dem ausgeschiedenen Jodsilber abfiltriert und zur Umsetzung etwa noch vorhandenen Jodides abermals mit etwas Silberacetat erwärmt. Hierbei ist zu beachten, dass das verwendete Silberacetat in jedem Falle frisch dargestellt werden muss, da käufliches Silberacetat den Ersatz des Jods durch den Essigsäurerest sehr unvollkommen herbeiführt. Der grösste Teil des Jods bleibt im Molekül, und man erhält dann beim Behandeln mit Kali grosse Mengen an Conicein.

Da ein kleiner Teil der abfiltrierten Lösung beim Eindampfen einen Syrup zurückliess, der das essigsaure Acetylderivat vorstellen musste, wurde dieser Körper nicht näher untersucht. Aus der Hauptmenge wurde zunächst das noch gelöste Silberacetat durch wenige Tropfen Salzsäure gefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde dann mit einer 5prozentigen Kalilauge und zwar in etwa dreifacher Menge als die Theorie verlangt, versetzt und einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde noch etwa 3 Stunden gekocht und zwar gegen Ende dieser Zeit unter Zusatz einer konzentrierten Kalilösung. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch noch stärker alkalisch gemacht und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung

wurde mit geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde der Rückstand destilliert, wobei ein grösserer Teil des Destillats bereits bei 170—180° überging. Dieser Vorlauf bestand aus einem Coniceingemisch, das sich als anormales Reaktionsprodukt dann bildet, wenn die zur Verseifung verwendete Kalilauge anfangs zu konzentriert war. Die Reaktion verläuft dann wahrscheinlich in folgendem Sinne.



Natürlich kann die Essigsäureabspaltung nebenhes auch im Sinne der Bildung des bizyklischen Coniceins erfolgen.



Der Rest des Destillats ging dann sehr konstant bei 220—227° über und krystallisierte bald zum Teil in kleinen körnigen Krystallen aus, die sehr unglatt bei 38—62° schmolzen. Die Krystalle waren äusserst leicht in Aether, Alkohol und Wasser löslich und konnten nur aus Ligroin umkrystallisiert werden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel stieg der Schmelzpunkt auf 74—80° und nach weiteren zwei Krystallisationen wurden prachtvolle grosse, das Licht stark brechende Tafeln erhalten, die bei 84—86° schmolzen. Jetzt änderte das Alkin den Schmelzpunkt nicht mehr.

Das optische Drehungsvermögen des Alkins wurde in 10prozentiger absolut alkoholischer Lösung im 5 cm Polarisationsrohr bestimmt. Es ergab sich ein Ablesungswinkel von + 1,125°. Daraus ergibt sich $\alpha_D = + 22{,}5°$, wenn man annimmt, dass die Konzentration ohne Einfluss auf das Drehungsvermögen ist. Conhydrin dreht in gleich konzentrierter Lösung $\alpha_D = + 9{,}12°$ und zeigt den Schmelzpunkt 120°.

Nach dem Abdunsten des Ligroins stellte der Rückstand der letzten Mutterlauge des Alkins einen Syrup dar, welcher von feinen Nadeln durchsetzt war. Meine Vermutung, dass diese Nadeln die andere theoretisch noch mögliche linksdrehende (— —) Form des α-Pipecolylmethylalkins wären, bestätigte sich, als ich auch den Rückstand in 10 prozentiger absolut alkoholischer Lösung im 5 cm Rohr auf seine Drehung hin untersuchte. Es ergab sich eine Drehung von — 0,28°, daraus berechnet sich $\alpha_D = - 5{,}6°$ wieder mit der Annahme, dass sich das Drshungsvermögen mit der Konzentration nicht ändert. Der Versuch die Linksform rein zu erhalten wird an späterer Stelle beschrieben werden.

Die Analyse des reinen rechtsdrehenden Alkins ergab:

1100 g Substanz
0,2718 g CO_2 und
0,1180 g H_2O

Berechnet auf: $C_8H_{17}NO$	Gefunden:
67,03 % C, 11,99 % H	67,39 % C, 12,00 % H

Zur weiteren Charakteristik des Alkins vom Smp. 84—86° wurden noch folgende Salze dargestellt:

Das Chlorhydrat
$C_8H_{17}NO \cdot HCl$.

Löst man das Alkin in Salzäure und dampft die Lösung zur Trockne ein, so erhält man ein durchaus luftbeständiges Salz, das in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich ist. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Aceton, dem wenig absoluter Alkohol beigemengt ist, bildet es lange Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 141—142°.

Das Goldsalz

$(C_8H_{17}NO \cdot HCl)AuCl_3$

Das Goldsalz des Alkins fällt auf Zusatz von Goldchloridlösung zur konzentrierten salzsauren Lösung des Alkins als gelbes Oel aus, das sich in heissem Wasser sehr leicht löst. Bei langsamem Erkalten bilden sich grosse Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind und nach dem Absaugen und Trocknen bei 99° schmelzen.

Analyse: 0,1581 g Substanz:
0,0626 g Au

Berechnet:	Gefunden:
39,50 % Au	39,59 % Au.

Das Platinsalz

$[C_8H_{17}NO \cdot HCl]_2PtCl_4$

ensteht, wenn man das salzsaure Alkin mit der berechneten Menge von Platinchloridlösung zusammenbringt und die Lösung im Vakuumexsiccator langsam abdunsten lässt. Es krystallisiert in grossen hyazinthroten Prismen, die nach dem Trocknen bei 111° schmelzen.

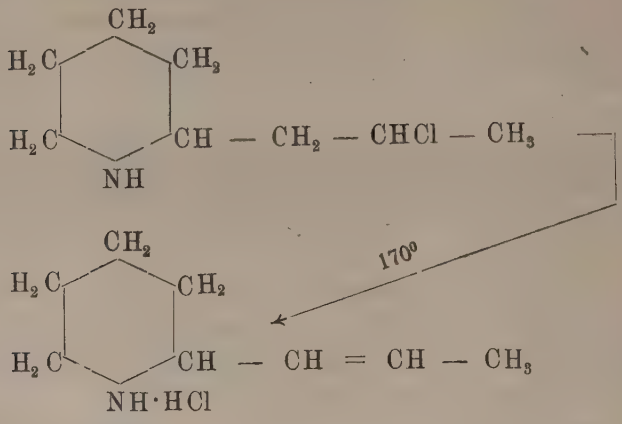
In derselben Weise wurde dann auch das aus dem Isoallylpiperidin erhaltene Jodid in das Alkin übergeführt. Dieses hatte nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Ligroin ebenfalls den Schmelzpunkt 84—85° und zeigte in 10 % absolut alkoholischer Lösung eine Rechtsdrehung von $\alpha_D = 22{,}2°$. Hiermit ist erwiesen, dass die Jodide aus dem β-Conicein und dem l-Iso-α-allylpiperidin identisch sind.

Wasserabspaltung aus Conhydrin mittels rauchender Salzsäure und Nachweis von γ-Conicein.

150 g Conydrin wurden mit der 4fachen Menge rauchender Salzsäure 4 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 220° erhitzt. Da hierbei sehr grosser Druck entsteht, ist es ratsam, nicht mehr als 30 ccm der Mischung in ein Rohr zu füllen. Nach dem Erkalten wurde der schwach gefärbte Röhreninhalt etwa mit der gleichen Menge Wasser verdünnt,

mit Kali neutralisiert und mit einem grossen Ueberschuss von Kali etwa 4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Dann wurde die freie Base mit Wasserdämpfen übergetrieben, aus dem Destillat mit Kali abgeschieden und getrocknet. Zur Isolierung des gebildeten α-Coniceins wurde die Base in Aether gelöst und mit der berechneten Menge alkoholischer Pikrinsäure versetzt. Das Pikrat des α-Coniceins schied sich bald in Form der charakteristischen Blättchen aus und wurde nach dem Abkühlen in der Kältemischung abgesaugt. Aus der Mutterlauge wurde Alkohol und Aether abgedunstet und der syrupöse Rückstand mit mässig verdünnter Schwefelsäure gut durchgerührt. Hierbei schied sich die freie Pikrinsäure in Form eines gelben Breies aus. Diese wurde von der schwefelsauren Lösung der Base abgesaugt und noch einmal mit frischer Schwefelsäure durchgerührt. Nach abermaligem Absaugen wurden beide Filtrate vereinigt und zur Entfernung der noch in Lösung gebliebenen Pikrinsäure 5 mal mit Aether ausgeschüttelt. Daraufhin wurde die saure Lösung unter guter Kühlung mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und die ausgeschiedene Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Aus dem Destillat wurde die freie Base abgeschieden und getrocknet. Da die Base, die jetzt der Hauptmenge nach aus β-Conicein und l-Iso-α-allylpiperidin bestand, noch reichlich Chlor enthielt, wie sich mittels eines Kupferdrahtes leicht nachweisen liess, so wurde sie mit einer konzentrierten absolut alkoholischen Kalilösung mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wurde der Alkohol nebst der Base mit Wasserdämpfen übergetrieben, das Destillat mit Salzsäure genau neutralisiert und bis zur Syrupkonsistenz eingedampft. Beim Erkalten schieden sich aus der dunkelrot gefärbten Flüssigkeit reichliche Mengen von Krystallen aus, die abgesaugt wurden und nach dem Umkrystallisieren aus Aceton und wenig Alkohol den Schmelzpunkt 165—168° aufwiesen. Sie stellten ein Gemisch der Chlorhydrate von β-Conicein und l-Iso-α-alllypiperidin vor. Aus dem salzsauren Salz wurden die Basen mittels Kali in Freiheit gesetzt, getrocknet und destilliert. Der

Siedepunkt lag bei 168—171°. Nachdem 171° überschritten war, ging das Thermometer wieder abwärts, und der Rückstand zeigte Zeichen der Zersetzung. Nach dem Erkalten schieden sich aus dem Rückstande Krystalle aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton und wenig Alkohol den Schmelzpunkt 177° hatten. Auf Zusatz von Alkali zur wässrigen Lösung der Krystalle schied sich bald eine Base ab, die teilweise erstarrte und nichts anderes als ein Gemisch von β-Conicein und l-Iso-α-allylpiperidin vorstellte. Es hatte sich demnach die immer noch in dem Basengemisch vorhandene Chlorbase beim Destillieren in das Chlorhydrat der ungesättigten Base umgewandelt in folgendem Sinne:



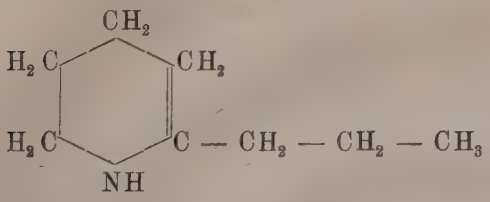
eine Umwandlung, die auch schon Löffler an den entsprechenden inaktiven Basen nachweisen konnte.

Aus dem bei der Destillation übergegangenen Basengemisch wurde das β-Conicein und das l-Iso-α-allylpiperidin getrennt durch Absaugen der festen ersteren Base bei 0°. Der flüssige Teil wurde mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft. Der dunkelrot gefärbte, zerfliessliche Rückstand wurde umkrystallisiert und die auf diese Weise erhaltenen farblosen, lufttrockenen Krystalle, die der Hauptmenge nach aus l-Iso-α-allylpiperidin-chlorhydrat bestanden, für spätere Versuche aufbewahrt.

Die Mutterlauge des abgesaugten Chlorhydrats wurde nun stark alkalisch gemacht und die freie Base mit Wasserdämpfen überdestilliert. Nach dem Abscheiden und Trocknen wurde die Base zur Entfernung der letzten Reste von α-Conicein abermals in der bereits angegebenen Weise in das Pikrat übergeführt, das auskrystallisierte α-Coniceinpikrat abfiltriert und die Mutterlauge mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Das saure Filtrat wurde wieder mit Aether mehrfach ausgeschüttelt, alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen überdestilliert. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft, das noch auskrystallisierende Salz abgesaugt und aus der restierenden letzten Mutterlauge ein Jodcadmiumsalz abgeschieden und zwar in folgender Weise:

Aequimolekulare Mengen von Jodkalium und Cadmiumjodid wurden in konzentrierter Lösung zu dem verdünnten Syrup hinzugesetzt, wobei sich ein schweres Oel am Boden absetzte. Dieses Oel wurde mit reichlichen Mengen Wasser zweimal ausgekocht und von dem ungelösten Rückstand abgegossen. Beim Erkalten schieden sich (häufig erst nach mehrstündigem Stehen) aus der wässrigen Lösung grosse Nadeln aus, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol und wenig Wasser den Schmelzpunkt 146—147° aufwiesen, der sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte.

Das Jodcadmiumsalz des γ-Coniceins:



als welches die aus dem Salz resultierende Base charakterisiert werden konnte, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in kaltem Alkohol leichter und in Aceton äusserst leicht. Aus Alkohol krystallisiert es in langen Nadeln, die

nach zwei schräg gekreuzten Richtungen fahnenartig angeordnet sind.

Die Analyse stimmt auf ein Salz von der Zusammensetzung $C_8H_{15}N \cdot HJ \cdot CdJ_2$.

0,2692 g Substanz:
0,0942 g H_2O
0,2161 g CO_2

Berechnet:	Gefunden:
22,10 % C, 3,71 % H	21,89 % C, 3,89 % H

Zur Gewinnung des freien γ-Coniceins wurde das Jodcadmiumsalz mit conc. Kalilauge übergossen und durch die Lauge ein Wasserdampfstrom geleitet, mit dem das γ-Conicein leicht überging. Die Base wurde aus dem Destillat mit Kali abgeschieden, getrocknet und destilliert. Sie sott sehr konstant bei 172° bei 752 mm Luftdruck.

Das spezifische Gewicht wurde bei 15° ermittelt, es betrug $d_4^{15} = 0{,}8753$. Brühl[1]) fand 0,8725.

Das optische Drehungsvermögen wurde im 5 cm Rohr festgestellt. Die Substanz erwies sich als fast inaktiv, da nur eine schwache Linksdrehung von etwa 0,1° zu beobachten war, die natürlich von geringen Spuren noch vorhandener anderer Coniceine herrühren dürfte. γ-Conicein selbst enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom und ist daher inaktiv.

Von der Base wurden noch folgende Salze dargestellt:

Das salzsaure Salz
($C_8H_{15}N \cdot HCl$)

Das salzsaure Salz ist zerfliesslich und zeigt beim Eindampfen zur Trockne eine immer stärker werdende Rotfärbung, die, wenn das Wasser vollends abgedunstet ist, in eine dunkel grüne Farbe umschlägt. Beim Stehen an der Luft zerfliesst es wieder zu einem Syrup von rotvioletter Farbe, die der des Kaliumpermanganats sehr ähnlich ist. Diese Farbenerscheinung des salzsauren Salzes ist das beste Charakteristikum

[1]) Phys. Chem. 22, 373.

für γ-Conicein und ist auch bereits von A. W. Hofmann[1]) bemerkt und als äusserst charakterisch bezeichnet worden.

Das Platinsalz

$[C_8H_{15}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$

Das Platinsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung in kleinen Nadeln aus, die eine eigentümliche Krümmung aufweisen. Sie lassen sich aus Alkohol in dem sie schwerer als in Wasser löslich sind, gut umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt des umkrystallisierten Salzes liegt bei 192°.

Analyse I. 0,2352 g Substanz:
0,0685 g Pt
II. 0,2665 g Substanz:
0,0795 g Pt

Berechnet:	Gefunden:
29,34 % Pt	I. 29,95 % Pt
	II. 29,36 % Pt.

Das Goldsalz

$[C_8H_{15}N \cdot HCl]AuCl_3$

Das Goldsalz fällt aus Wasser anfangs ölig aus, erstarrt aber bald zu kleinen Krystallen. Schmelzpunkt 67—69°.

Analyse: 0,2117 g Substanz:
0,0895 g Au

Berechnet:	Cefunden:
42,39 % Au	42,24 % Au.

Das Zinnsalz

$(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2 SnCl_4$

Eine konzentrierte wässrige Lösung des salzsauren γ-Coniceins wurde mit der berechneten Menge einer konzentrierten Zinnchloridlösung zusammengebracht. Bald schied sich, besonders nach dem Reiben an der Glaswandung ein krystallisiertes Zinnsalz aus. Das Salz wurde abgesaugt und

[1]) A. W. Hofmann, Ber. 18, 9 [1885].

aus Alkohol umkrystallisiert. Beim Erwärmen mit Alkohol schmilzt es und löst sich in diesem leicht auf. Nach dem Erkalten krystallisieren grosse taflige Blättchen aus, die an den Rändern sägeförmig gezähnt sind. Das Salz beginnt bei ca. 215° zu schmelzen, nachdem es sich schon vorher allmählich schwarz färbt.

Das Pikrat

$C_8H_{15}N \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$

Das Pikrat fällt auf Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung zur ätherischen Lösung der Base in Form eines Oeles aus, das bald erstarrt. Aus Alkohol krystallisiert es in unschönen grünen, derben Nadeln aus, die ungefähr bei 65° schmelzen. Löst man diese Krystalle in viel kochendem Wasser, so sondern sich die die Grünfärbung verursachenden Verunreinigungen in Gestalt dunkler am Glase haftender Schmieren ab. Nach dem Abfiltrieren erhält man beim langsamen Eindunsten schöne gelbe Nadeln, die bei 78° schmelzen.

Das aus Conhydrin gewonnene γ-Conicein und das von Hofmann und später von Wolffenstein beschriebene γ-Conicein, stimmen in allen Eigenschaften und Salzen überein, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist:

	Conicein aus Conhydrin	γ-Conicein
Sdp.	172° bei 752° mm	171—172 bei 746 mm
spec. Gew. bei 15°	0,8753	0,8724
optische Drehung	$[\alpha]_D = -0{,}2°$	inaktiv
Salzsaure Salz	zerfliesslich Farbenreaktion	zerfliesssich Farbenreaktion
Platinsalz	Smp. 192°	Smp. nicht angegeben
Goldsalz	Smp. 67—69°	Smp. 69—70°
Zinnsalz	Smp. 215° unter beginnender Zersetzung	Smp. 215° unter beginnender Zersetzung
Pikrat	Smp. 78° Aus Alkohol 65°	Smp. 62°
Jodcadmiumsalz	Smp. 146—147°	noch nicht beschrieb.

Der von mir gefundene hohe Schmelzpunkt des Pikrats erklärt sich wohl daraus, dass dieses aus Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, besonders rein auskrystallisiert.

Bildung von γ-Conicein aus Conhydrin mittels Phosphorpentoxyd.

20 g Conhydrin wurden in der bereits beschriebenen Weise mit der 4fachen Menge Phosphorpentoxyd im Wasserstoffstrome auf 125° erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde nach dem Erkalten mit viel Wasser von 0° übergossen und aus der stark alkalisch gemachten Lösung die in Freiheit gesetzte Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat wurde genau neutralisiert und bis zur Trockne eingedampft. Es hinterblieb ein nicht ganz luftbeständiger Rückstand, der mit absolutem Aceton ausgekocht wurde. Die warme Lösung wurde von dem Ungelösten abfiltriert und aus dem Filtrat das in der Kälte noch auskrystallisierte Salz abgesaugt. Die restierende Mutterlauge wurde bis zur Syrupkonsistenz eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und zu der wässrigen Lösung eine Lösung von äquimolekularen Mengen von Jodkalium und Kadmiumjodid in Wasser hinzugefügt. Es schied sich sofort ein schweres, dunkles Oel ab, aus dem durch Auskochen mit Wasser, wie bereits beschrieben, und Erkaltenlassen der abgegossenen Lösung, das Jodcadmiumsalz des γ-Coniceins in den so charakteristischen Nadeln auskrystallisierte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, dem ein wenig Wasser beigemengt war, hatte das Salz den Schmelzpunkt 145—147°.

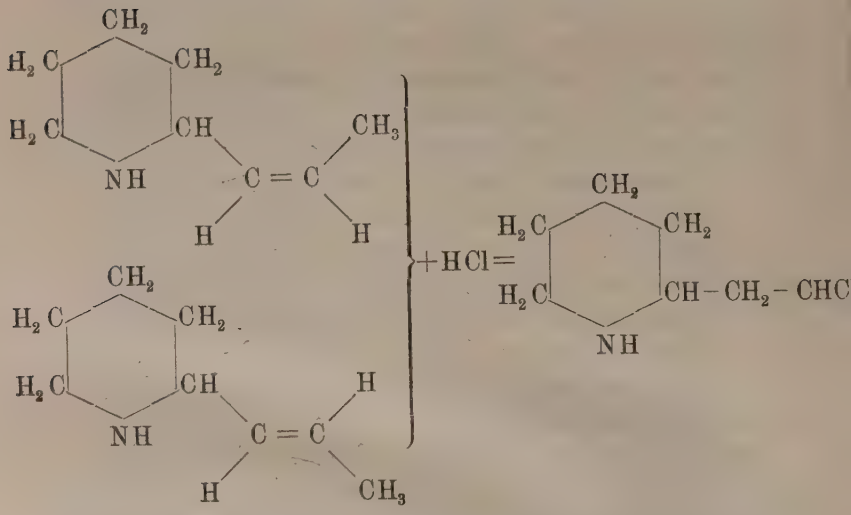
Aus 20 g Conhydrin wurde etwa 1 g des umkrystallisierten Jodcamiumsalzes erhalten.

Das Jodcadmiumsalz wurde mit Kali zerlegt und die abgeschiedene Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat wurde salzsauer gemacht und eingedampft. Als das Wasser beinahe abgedampft war, wurde wieder jene Dunkelrotfärbung wahrgenommen, die bald in eine Grünfärbung umschlug. Beim Stehen an der Luft zerfloss das Salz allmählich zu einem rotvioletten Syrup. Zur weiteren

Charakterisierung wurde noch das Platinsalz hergestellt, das ebenfalls den Schmelzpunkt 192° zeigte.

Anschliessend an diesen Versuch wurde unter Einhaltung genau derselben Versuchsbedingungen aus 15 g inaktiven α-Pipecolylmethylalkin, die mir von Herrn Dr. Löffler freundlichst zur Verfügung gestellt wurden, Wasser abgespalten. Die letzte Mutterlauge der salzsauren Salze der entstandenen Allylpiperidine wurde mit einer konzentrierten Jodkaliumcadmiumlösung versetzt. Hierbei schied sich wieder ein dunkles schweres Oel ab, aus dem aber durch Auskochen mit Wasser nach dem Erkalten auch nach mehrtägigem Stehen keine Spur der in Wasser so schwer löslichen Nadeln des Jodcadmiumsalzes von γ-Conicein auskrystallisierte.

Anlagerung von HCl an β-Conicein und l-Iso-α-allylpiperidin.



Die bei der Wasserabspaltung aus Conhydrin mittels rauchender Salzsäure und später mittels Phosphorpentoxyd erhaltenen sekudären optisch-aktiven Basen (β-Conicein und l-Iso-α-allylpiperidin) wurden durch Absaugen des festen

β-Coniceins bei 0° getrennt. Zunächst wurde dann an das feste β-Conicein Chlorwasserstoff angelagert und zwar in folgender Weise:

Die krystallisierte Base wurde unter Kühlung in die 5fache Menge rauchender Salzsäure eingetragen und die salzsaure Lösung in Bombenröhren gefüllt. Diese wurden dann vor dem Zuschmelzen in eine Kältemischung von — 16° gestellt und die innen befindliche Lösung mit Salzsäuregas bei dieser Temperatur gesättigt. Dann wurde das obere Ende des Rohres zugeschmolzen, während sich der untere Teil stetz in der Kältemischung befand. Die Röhren wurden dann 4 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich sehr starker Druck. Der Röhreninhalt wurde zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure bis zur Trockne eingedampft, mit wenig Aceton angerührt und dieser ebenfalls abgedampft. Der staubtrockene Rückstand wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten schied sich das Chlorid in Form schöner Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 199° hatten. Die Mutterlauge wurde eingeengt, wobei weitere Mengen des Chlorides erhalten wurden, die ebenfalls glatt bei 199° schmolzen. Aus der letzten Mutterlauge endlich wurde noch ein kleinerer Teil des Chlorides aus Aceton gefällt, der wiederum denselben Schmelzpunkt aufwies. Es war also nicht möglich durch Krystallisation die zwei theorethisch zu erwartenden Formen (— +) und (— —) zu trennen.

Nach dem Schmelzen des Chlorides war stets starke Gasentwickelung wahrzunehmen, und wurde das Schmelzpunktbestimmungsröhrchen längere Zeit auf ca. 200° erwärmt, so schmolz das Salz nach dem Erkalten bedeutend niedriger. Das Chlorid zerfällt demnach bei der Temperatur 200° wahrscheinlich wieder in Salzsäure und salzsaures β-Conicein.

Das salzsaure Chlorconiin ist in Alkohol schwerer löslich als das salzsaure β-Conicein, in Aceton fast unlöslich und wird dadurch aus Alkohol gefällt.

Analyse: 0,1827 g Substanz:
0,2633 g AgCl

Berechnet auf $C_8H_{16}NCl$:	Gefunden:
35,82 % Cl	35,63 % Cl

Das Platinsalz.

$[C_8H_{16}NCl\cdot]_2PtCl_4$

Das Platinsalz fällt aus der konzentrierten wässrigen Lösung des Chlorides auf Zusatz von Platinchlorid in Form kleiner Nädelchen aus, die bei 201—203° unter Aufschäumen schmelzen. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser erhält man es in prachtvollen langen Nadeln, die den Schmelzpunkt 210—211° hatten. Das rasche Steigen des Schmelzpunktes ist wohl damit zu erklären, dass hier nicht das Platinsalz einer einheitlichen Base vorliegt, sondern eines Gemisches zweier diastereomeren Formen, die vielleicht gerade in ihren Platinsalzen erhebliche Löslichkeitsunterschiede zeigen.

Analyse: 0,1695 g Substanz:
0,0452 g Pt

Berechnet:	Gefunden:
26,58 %	26,67 %

Das Goldsalz.

$[C_8H_{16}NCl\cdot HCl]AuCl_3$

Das Goldsalz der Chlorbase fällt auf Zusatz von Goldchloridlösung ölig aus und ist auch nach längerem Stehen nicht krystallisiert zu erhalten.

In genau derselben Weise wurde jetzt an das flüssige l-Iso-α-allylpiperin Chlorwasserstoff angelagert. Ich erhielt wieder ein Chlorid in Nadeln, das sich in bezug auf Krystallform und Löslichkeit genau wie das aus dem festen β-Conicein gewonnene Chlorid verhält. Der Schmelzpunkt lag ebenfalls bei 199°. Zum weiteren Vergleich wurden noch folgende Salze dargestellt:

Das Platinsalz

$[C_8H_{16}ClN \cdot HCl]_2 PtCl_4$

fällt ebenfalls in Form kleiner Nädelchen vom Schmelzpunkt 201—203° aus. Nach dem Umkrystallisieren erhält man wieder prächtige Nadeln, die bei 210—211° schmelzen.

Analyse: 0,1864 g Substanz:
0,0495 g Pt

Berechnet:	Gefunden:
26,58 %	26,55 % Pt

Das Goldsalz

$[C_8H_{16}ClN \cdot HCl]AuCl_3$

Das Goldsalz fällt ölig aus und wird auch nach längerem Stehen nicht fest.

Nachdem so die Identität der beiden Chloride festgestellt war, wurden diese zur weiteren Verarbeitung vereinigt, mit Ausnahme von 10 g des Chlorids, das aus dem l-Iso-α-allylpiperidin gewonnen war und zur Ausführung des nächsten Versuches aufgespart wurden.

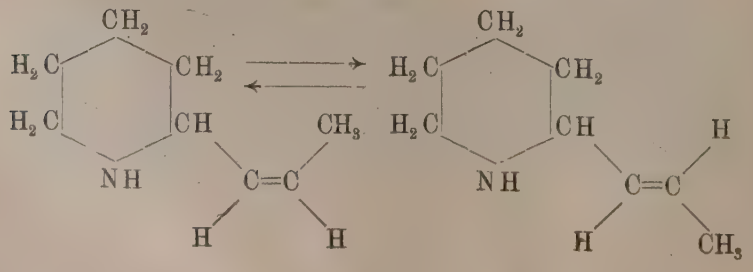
Entstand aus dem β-Conicein und dem l-Iso-α-allylpiperidin bei Anlagerung von Salzsäure dasselbe Chlorid, so bestand die Möglichkeit, dass aus diesem bei der Abspaltung von HCl mittels alkoholischem Kali auch wieder beide Basen regeneriert würden. Verwende ich nun das aus dem l-Iso-α-allylpiperidin dargestellte Chlorid und erhalte bei der HCl Abspaltung auch feste β-Conicein, so ist damit die Umwandlung des l-Iso-α-allylpiperidin in das β-Conicein durchgeführt.

Umwandlung des l-Iso-α-allylpiperidins in das β-Conicein.

10 g des salzsauren Chlorconiins, das aus dem l-Iso-α-allylpiperidin erhalten wurde, wurden in absolutem Alkohol gelöst und in eine absolut alkoholische Kalilösung von 25 g Kali in 200 ccm absolutem Alkohol gebracht. Dann wurde 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine reich-

liche Ausscheidung von Chlorkalium zu bemerken war. Nach dieser Zeit wurde der Alkohol samt der freien Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Ein ausgeglühter Kupferdraht, der mit einem Tropfen des Destillates befeuchtet wurde, zeigte keine Grünfärbung der nicht leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners, ein Beweis, dass die Base vollkommen frei von Halogen war. Das Wasserdampfdestillat wurde mit Salzsäure neutralisiert und bis zur Trockne eingedampft. Dann wurde der trockene Rückstand mit Aceton am Rückflusskühler ausgekocht und die Lösung von dem Ungelösten abgegossen. Der in Aceton ungelöste Rückstand zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton und wenig absolutem Alkohol den glatten Schmelzpunkt 180—181°. Aus diesem Chlorhydrat wurde die Base mittels Kali in Freiheit gesetzt, die sich in Form der schönen Nadeln des β-Coniceins abschied. Mit Aether ausgeschüttelt und getrocknet, zeigten sie nach dem Verdunsten des Aethers den Schmelzpunkt 39°. Die Menge des erhaltenen β-Coniceins betrug ca. 2 g. Die Mutterlaugen des salzsauren Salzes vom Smp. 180—181° enthielten neben dem gelösten β-Coniceinchlorhydrat noch reichliche Mengen von dem salzsauren l-Iso-α-allypiperidin, sodass beide Basen etwa in gleichen Mengen entstanden sein durften.

Mit diesem Versuch ist also die Umwandlung des l-Iso-α-allylpiperidins in das β-Conicein klargelegt. Da indessen die Identität der aus beiden Basen entstehenden Chloride nachgewiesen ist und aus diesen bei der HCl Abspaltung mittels alkoholischem Kali wiederum beide Basen entstehen, so ist hiermit auch ein Weg gegeben, das β-Conicein in das l-Iso-α-allylpiperidin umzuwandeln. Es sind also folgende Uebergänge zu verzeichnen:

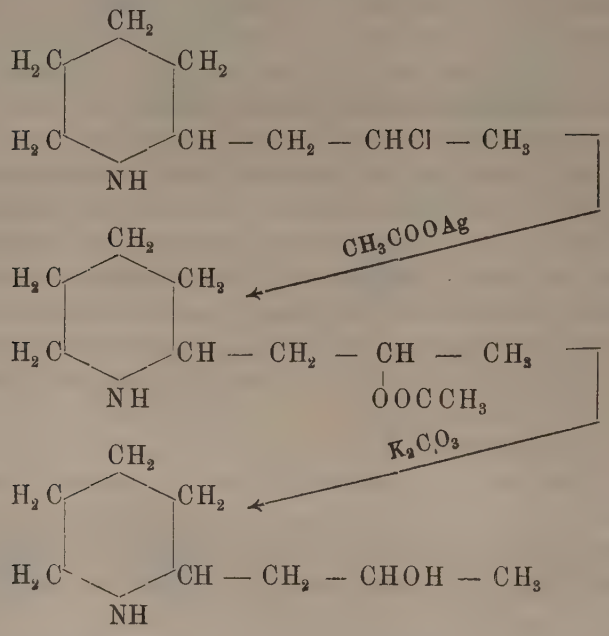


Die acetonige Auskochung wurde nach dem Abgiessen vom ungelösten Rückstand erkalten gelassen und von dem auskrystallisierten Salz, das der Hauptmenge nach aus l-Iso-α-allylpiperidinchlorhydrat bestand, abfiltriert. Die Mutterlauge wurde zur Trockne eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und zur Prüfung, ob sich etwa nebenher γ-Conicein gebildet hätte, mit einer konzentrierten Jodkaliumcadmiumlösung versetzt. Es schied sich ein dunkles Oel ab, das sich beim Kochen mit viel Wasser löste, beim Erkalten jedoch wieder als solches ausfiel. Selbst nach mehrtägigem Stehen war keine Spur des charakteristischen γ-Coniceinsalzes warzunehmen, was angesichts der Stellung, die das Chlor in dem Chlorconiin einnimmt, auch durchaus zu erwarten war.

Nach einigen Tagen wurde das ölige Jodcadmiumsalz mit Kali zerlegt. Die mit Wasserdämpfen übergetriebene freie Base wurde nach dem Abscheiden mit Kali und dem Trocknen in ätherischer Lösung in das Pikrat übergeführt, das bald in den charakteristischen Blättchen der bizyklischen Coniceine ausfiel — die Pikrate der beiden sekundären Basen sind ölig. — Die Bildung eines bizyklischen Coniceins aus dem Chlorconiin erfolgt also auch bei der HCl Abspaltung mit alkoholischem Kali, allerdings hier nur in minimaler Menge.

Ich möchte an dieser Stelle noch kurz erwähnen, dass ich, ausgehend von der Beobachtung, dass die Wasserabspaltung aus Conhydrin mittels P_2O_5 umsomehr im Sinne der Bildung von l-Iso-α-allylpiperidin verläuft, je höher die Temperatur gewählt war, auch den Versuch gemacht habe, das feste β-Conicein durch blosses Erhitzen auf ca. 300° in die andere Form umzulagern. Ich erhielt hierbei auch ein Produkt, welches bei Zimmertemperatur nicht erstarrte und nach dem Erstarren bei 0° allmählich wieder schmolz. Der Drehungswinkel war ebenfalls erheblich zurückgegangen. Indessen ist es hier nicht erwiesen, ob Racemisation oder Umwandlung in die andere Form eingetreten war, da das dem β-Conicein entsprechende inaktive α-Allylpiperidin bereits bei 18° schmilzt.

Ersatz des Cl im Chlorconiin durch OH.



Zunächst wurden 10 g der vereinigten Chloride in 250 ccm Wasser gelöst und mit etwas mehr als der theoretischen Menge (auf 1 Mol Chlorid 2 Mol Acetat) frisch gefälltem Silberacetat versetzt und auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln 2 Stunden lang mässig erwärmt. Das ausgeschiedene Chlorsilber wurde abfiltriert und das Filtrat zur Umsetzung des noch vorhandenen Chlorides noch einmal mit Silberacetat erwärmt. Nachdem alles Chlor entfernt war, was mehrere Stunden in Anspruch nahm, wurde erkalten gelassen und das Chlorsilber sowie das ausgeschiedene Silberacetat abfiltriert. Daraufhin wurden aus dem Filtrat die letzten Reste Silbers mit möglichst wenig Salzsäure gefällt und abermals abfiltriert. Zu der klaren Lösung, die durch Nachwaschen allmählich auf ca. 300 ccm angewachsen war, wurde, da bei der Verseifung mit Kali stets eine grössere Menge von Conicein gebildet wird, 150 g einer 10prozentigen

Kaliumkarbonatlösung langsam und unter Umschütteln hinzugesetzt. Das alkalisch reagierende Gemisch wurde etwa 20 Stunden auf ca. 40° erwärmt, hierbei war nur ein äusserst schwacher Geruch nach Conicein wahrnehmbar. Nach dieser Zeit wurde das Reaktionsgemisch noch ungefähr 2—3 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung stark alkalisch gemacht und mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Aus der mit K_2CO_3 getrockneten ätherischen Lösung wurde der Aether abgedampft und der Rückstand destilliert. Hier zeigte sich, dass nur ein sehr geringer Teil bei 226° überging. Der grösste Teil sott viel höher und bestand aus unverseiftem Acetylderivat. Immerhin konnte ich die Wahrnehmung machen, dass im Vorlauf sich kein Conicein befand. Um nun bei Vermeidung der Coniceinbildung die Verseifnng vollkommener zu gestalten, wurde die Hauptmenge ca 20 g des Chlorides ebenfalls nur in 250 ccm Wasser gelöst und in der beschriebenen Weise in das Acetylderivat übergeführt. Zu der auf 300 ccm angewachsenen Lösung des Acetylderivates wurden 150 ccm einer 20prozentigen Kaliumkarbonatlösung hinzugefügt. Das alkalische Gemisch wurde dann mehrere Stunden auf einer Temperatur von 40° gehalten. Darauf wurde die Temperatur allmählich gesteigert und zuletzt wurde noch 40 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit KOH stark alkalisch gemacht, mit Aether wiederholt ausgeschüttelt und die ätherische Lösung getrocknet. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb ca. 14 g eines öligen Rückstandes, der bald krystallisierte. Die Krystallmasse wurde in kochendem Ligroin gelöst, wozu eine ziemlich beträchtliche Menge des Lösungsmittels erforderlich war. Nach dem Erkalten schieden sich sehr feine lang gestreckte Blättchen aus, die den Schmelzpunkt 92—93° zeigten. Bei abermaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 93—94°, der nicht mehr in die Höhe ging. Die erhaltene Substanz bildet schöne äusserst dünne Blättchen, die eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Conhydrin haben, nur sind sie bedeutend

kleiner ausgebildet. Sie ist in Aether und Alkohol sehr leicht, in Wasser leicht und in Ligroin schwerer löslich.

Das optische Drehungsvermögen wurde in 10prozentiger absolut alkoholischer Lösung im 5cm Rohr bestimmt. Es ergab sich ein Ablesungswinkel von $\alpha = -3{,}125^0$. Daraus berechnet sich $\alpha_D = -62{,}5^0$, wenn man annimmt, dass sich das Drehungsvermögen nicht mit der Konzentration ändert.

Der höhen Drehung wegen hielt ich die Substanz anfangs für die reine noch zu erwartende linksdrehende Form des α-Pipecolylmethylalkins, also die (— —) Form. Jedoch stellte es sich bald heraus, dass die Substanz garnicht alkalisch reagierte, sondern vollkommen neutral.

Mehrere Analysen ergaben folgende Resultate:

1. 0,1203 g Substanz:
   0,2838 g CO_2
   0,0984 g H_2O
2. 0,1261 g Substanz:
   0,2966 g CO_2
   0,1044 g H_2O
3. 0,1446 g Substanz:
   0,3416 g CO_2
   0.1138 g H_2O
4. 0,1166 g Substanz:
   0,0923 g H_2O
5. 0,0994 g Substanz:
   0,2346 g CO_2
   0,0800 g H_2O

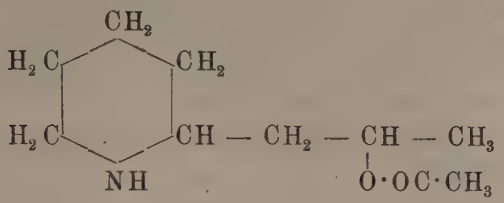
6. 0,1726 g Substanz gaben 14,2 ccm N bei 18° und 742 mm B.

Daraus berechnet sich für:

1.	64,34 % C	9,15 % H
2.	64,15 % C	9,28 % H
3.	64,43 % C	8,80 % H
4.	—	8,85 % H
5.	64,37 % C	9,00 % H
6.	9,28 % N	

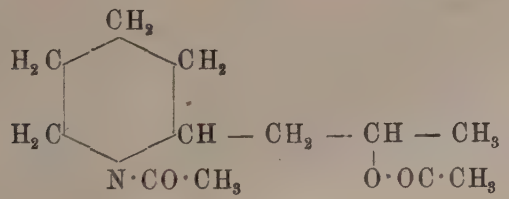
Die Resultate stimmen weder auf ein infolge unvollkommener Verseifung noch unverändert gebliebenes Acetylalkin von der Konstitution:

I.



noch auf das wegen seiner Neutralität sowie der Unbeständigkeit des nachher beschriebenen salzsauren Salzes vielleicht noch in Betracht kommende Diacetylalkin von der Formel:

II.



obwohl der Körper sicher sehr rein ist, denn der Schmelzpunkt ändert sich auch nach wiederholtem Umkrystallisieren nicht mehr, und die Analysen stimmten unter einander immer gut überein.

Die Analyse des Monoacetylalkins I würde

64,86 % C, 10,36 % H und 7,58 % N

verlangen, die des Diacetylalkins II

63,36 % C, 9,33 % und 6,18 % N.

Das salzsaure Salz.

Das salzsaure Salz wurde erhalten, indem zu der konzentrierten alkoholischen Lösung der Substanz alkoholische Salzsäure hinzugefügt wurde. Nach dem Abdunsten des Alkohols an der Luft verblieb ein in schönen Nadeln

krystallisierender Rückstand, der sich äusserst leicht in Wasser, Alkohol und Aceton löste. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig absolutem Aceton hatten die Nadeln den Schmelzpunkt 78—81°. Das Salz gab mit Silbernitrat eine augenblickliche Fällung von Chlorsilber. Diese Reaktion trat nach eintägigem Stehen im Exsiccator neben Kali nicht mehr ein. Das salzsaure Salz war also in ganz kuzer Zeit vollständig dissoziert und daher erklärt sich wohl der ungenaue Schmelzpunkt. Aus demselben Grunde war das Salz leider nicht zur Analyse geeignet.

Das Goldsalz.

Aus der wässrigen mit Salzsäure versetzten Lösung der Substanz fällt auf Zusatz von Goldchlorid ein schwer lösliches Oel aus, das auch nach mehrwöchentlichem Stehen nicht erstarrte.

Wurde das Acetylderivat mehrere Stunden mit verdünnter Salzsäure auf 100° erwärmt, so blieb es unverändert. Darauf wurde es mit einer ca. 30prozentigen Kalilauge längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mehrfach mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Kaliumkarbonat getrocknet und der Aether abdestilliert. Es verblieb ein Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmelzpunkt 84—85° hatte und aus der Lösung in prachtvollen grossen Tafeln auskrystallisierte. Die so gewonnene Substanz, die sich schon durch Krystallform und Schmelzpunkt als das bereits vorher synthetisch erhaltene aktive α-Pipecolylmethylalkin dokumentierte, wurde dann in 10prozentiger absolut alkoholischer Lösung im 5 cm Polarisationsrohr auf ihr optisches Drehungsvermögen untersucht. Der Ablesungswinkel betrug +1,11°. Daraus ergibt sich α_D — + 22,2° unter der Voraussetzung, dass sich das Drehungsvermögen nicht mit der Konzentration ändert.

Die Substanz, die jetzt stark alkalisch reagierte, erwies sich demnach als identisch mit dem aus dem Jodconiin

gewonnenen uud bereits beschriebenen rechtsdrehenden α-Pipecolylmethylalkin; zugleich ist anch erwiesen, dass das Chlor im Chlorconiin dieselbe Stellung einnimmt, wie das Jod in dem früher beschriebenen Jodconiin.

Interessant bleibt die Tatsache, dass aus einem linksdrehenden Acetylderivat bei der Verseifung ein rechtsdrehendes Alkin gebildet wird.

Aus der ligroinischen Mutterlauge, die beim erstmaligen Umkrystallisieren des bereits erwähnten Krystallrückstandes von 14 g erhalten war, wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand der Destillation unterworfen. Der zwischen 225—229° übergehende Teil, im ganzen etwa 3 g, krystallisierte einige Zeit nach dem Destillieren und wurde aus Ligroin umkrystallisiert. Nach eintägigem Stehen hatte sich aus der Lösung eine aus Nadeln und Blättchen bestehende Krystallmasse ausgeschieden, die sehr unglatt bei 46—49° zu schmelzen anfing. Die Substanz wurde umkrystallisiert, wodurch jedoch der Schmelzpunkt nicht in die Höhe ging und auch nicht glatter wurde, ebensowenig wie durch eine dritte Krystallisation.

Die Substanz, die sich schon durch die Verschiedenheit der in ihr vertretenen Krystallformen als nicht einheitlich dokumentierte wurde analysiert, um nachzuweisen, dass hier nur ein Gemisch zweier diastereomerer Formen vorlag. Die Analysen ergaben

1. 0,1253 g Substanz:
   0,3108 g CO_2
   0,1320 g H_2O
2. 0,1280 g Substanz:
   0,3154 g CO_2
   0,1336 g H_2O

Berechnet auf $C_8H_{17}NO$:	Gefunden:
67,03 % C und 11,99 % H	1. 67,65 % C 11,78 % H
	2. 67,20 % C 11,68 % H.

Das optische Drehungsvermögen der Krystallmischung wurde in 10% absolut alkoholischer Lösung im 5 cm Rohr ermittelt. Der Ablesungswinkel war $\alpha = -0{,}36^0$. Daraus ergibt sich bei der stets in Betracht gezogenen Voraussetzung $\alpha = -7{,}2^0$. Die Linksdrehung weist darauf hin, dass eine Mischung der theoretisch zu erwartenden (− +) und (— —) Form vorlag, die sich durch Krystallisation nicht ohne weiteres trennen liess.

Aus diesem Krystallgemisch wurde noch das Goldsalz dargestellt, das ebenso wie das der reinen rechtsdrehenden Form zuerst ölig ausfiel, aber bald zu schönen Blättchen erstarrte. Der Schmelzpunkt lag bei 124°, woraus hervorgeht, dass der des Goldsalzes der reinen Linksform bedeutend höher liegen muss, wenn man in Betracht zieht, dass der Schmelzpunkt des Goldsalzes der reinen Rechtsform bereits bei 99° liegt.

Analyse: 0,1107 g Substanz:
0,0436 g Au

Berechnet auf: $C_8H_{17}NO \cdot HCl)AuCl_3$	Gefunden;
39,50 %	39,39 %

Aus der beim erstmaligen Umkrystallisieren des linksdrehenden Alkins verbleibenden Mutterlauge krystallisierten nach mehrtägigem Stehen lange feine Nadeln aus, die nach dem Absaugen den Schmelzpunkt 61° hatten. Diese wurden aus Ligroin umkrystallisiert und wiesen dann den Schmelzpunkt 64° auf.

Da ich leider nicht genügend Material hatte um die Substanz durch weiteres Umkrystallisieren zu reinigen, bestimmte ich das optische Drehungsvermögen unter den immer gewählten Umständen. Der Ablesungswinkel betrug $\alpha = -0{,}70^0$, woraus sich $\alpha_D = -14^0$ ergibt. Die so rasch steigende Linksdrehung bewies also, dass in den Mutterlaugen eine Anreicherung der (— —) Form stattgefunden hat, was auch schon durch die Krystallform festgestellt werden konnte, indem dieses Gemisch nur noch in Nadeln auskrystallisierte.

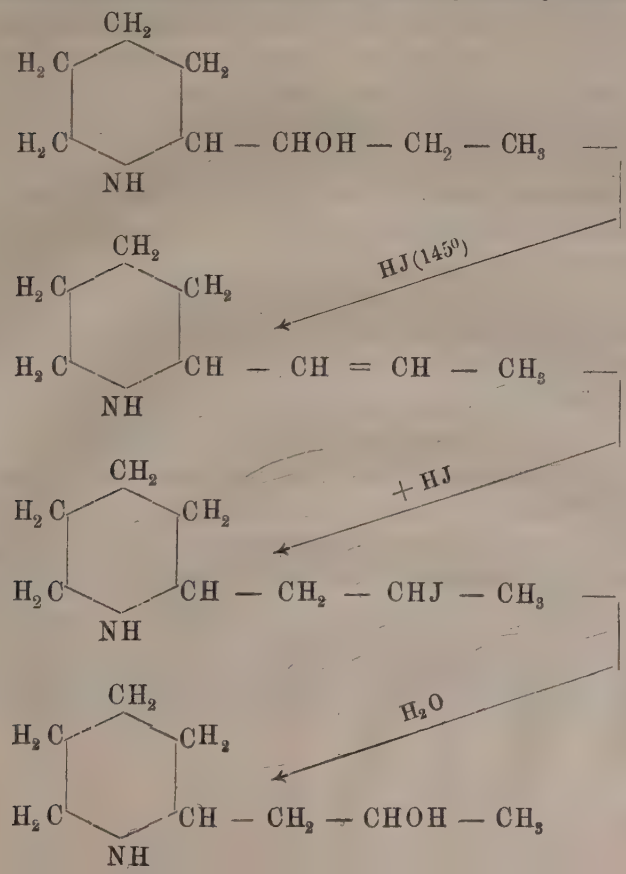
Die Linksform ist noch beträchtlich leichter in Ligroin löslich als das rechtsdrehende Alkin und krystallisiert auch immer bedeutend schwerer aus.

Analyse: 0,1110 g Substanz:
0,2723 g CO_2
0,1207 g H_2O

Berechnet für $C_8H_{17}NO$:		Gefunden:	
67,03 % C	11,99 %	66,91 % C	12,17 % H

Wenn die Linksform auch nicht rein erhalten wurde, so kann man doch aus der raschen Steigerung des Drehungswinkels, welche die Substanz beim Umkrystallisieren erfuhr, immerhin annehmen, dass diese bei weiterem Umkrystallisieren den Drehungswert der Rechtsform überschritten hätte, womit sie als (— —) Form des α-Pipecolylmethylalkins charakterisiert wäre. Sicher ist, dass das Chlorid weit geeigneter ist zur Gewinnung der Linksform, als das entsprechende Jodid.

Einwirkung von HJ auf Conhydrin und Ueberführung der gewonnenen Jodide in aktive α-Pipecolylmethylalkine.



13 g reines Conhydrin wurden in die 6—7fache Menge rauchender Jodwasserstoffsäure unter Kühlung eingetragen. Die Mischung wurde dann in geschlossenen Röhren unter Beifügung von ca. 1 g roten Phosphor pro Rohr 8 Stunden lang auf ca. 145° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten die Röhren beim Oeffnen grossen Druck. Der Röhreninhalt wurde mit etwa der gleichen Menge Wassers verdünnt und die ausgeschiedenen Krystalle durch Aufkochen gelöst. Die heisse Lösung wurde von dem roten Phosphor abfiltriert und erkalten gelassen. Bald schied sich das jodwasserstoffsaure Jodconiin in Form schöner Nadeln ab, die nach dem Absaugen und Trocknen den Schmelzpunkt 196—197° hatten. Dieser Schmelzpunkt entspricht dem des Jodides, welches aus dem β-Conicein durch Anlagerung von HJ entstanden war. Um noch besser die Identität beider Jodide zu beweisen, wurde das erhaltene Jodid in der schon mehrfach beschriebenen Weise mit Silberacetat in das Acetylderivat übergeführt und dieses wieder mit verdünnter Kalilauge verseift. Es resultierte hierbei ein Alkin, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmelzpunkt 80—81° hatte. Die optische Drehung betrug in 10% absolut alkoholischer Lösung $\alpha_D = + 20{,}6°$. Nach weiterem zweimaligem Umkrystallisieren war der konstante Schmelzpunkt 84—86° erreicht.

Das Alkin krystallisierte in denselben prachtvollen Tafeln aus, wie das aus dem β-Conicein gewonnene. Das optische Drehungsvermögen wurde unter den stets gewählten Umständen bestimmt. Es ergab sich $\alpha_D = + 22{,}4°$.

Aus den übereinstimmenden Eigenschaften des aus Conhydrin erhaltenen Alkins und des synthetisch dargestellten rechtsdrehenden α-Pipecolylmethylalkins geht hervor, dass beide identisch sind. Zum besseren Beweise wurden von dem eben erhaltenen Alkin noch folgende Salze dargestellt:

Das salzsaure Salz.

Das salzsaure Salz bleibt als luftbeständiger Rückstand zurück, wenn man das mit Salzsäure neutralisierte Alkin

eindampft. Aus Aceton und wenig Alkohol umkrystallisiert, fällt es in schönen Nadeln aus, die in Alkohol sehr leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 141—142°.

Das Goldsalz.

Das Goldsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes als ölige Trübung aus, die bald zu schönen Blättchen erstarrt. Schmelzpunkt 99°.

Das Platinsalz.

Das Platinsalz wird erhalten, wenn man eine abgewogene Menge des salzsauren Salzes mit der berechneten Menge 10prozentiger Platinchloridlösung versetzt und die Lösung im Vakuumexsiccator allmählich verdunsten lässt. Es krystallisiert dann in grossen hyazinthroten Prismen, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 111° haben.

Aus den Mutterlaugen der rechtsdrehenden Form wurde das Lösungsmittel an der Luft abdunsten gelassen, wobei ein syrupöser Rückstand hinterblieb, aus dem nach einiger Zeit feine Nadeln auskrystallisierten. Der Rückstand zeigte in 10 % alkoholischer Lösung eine schwache Linksdrehung von etwa — 3°. Demnach waren aus Conhydrin beide synthethisch dargestellten α-Pipecolylmethylalkine entstanden.

Nachdem die aktive (— +) Form des α-Pipecolylmethylalkins in ihren Eigenschaften und Salzen genau charakterisiert war, schien es von Interesse, die (obiger Form) entsprechende inaktive, respektive racemische Form zum Vergleich heranzuziehen. Das α-Pipecolylmethylalkin war bisher nur in Form der Mischung oder festen Lösung beider diastereomeren Formen bekannt, die bei 48—49° schmilzt. Da bei den aktiven Alkinen eine Trennung durch Umkrystallisation aus Ligroin gelungen war, wurde dasselbe Verfahren bei dem inaktiven Gemisch angewendet und auch hier eine Anreicherung der schwerer löslichen Form erzielt, die nach 4—5maligem Umkrystallisieren in schönen Nädelchen vom Schmelzpnnkt 75—76° krystallisierte. Der Schmelzpunkt war also allmählich von 49—51° auf 75—76° gestiegen und

änderte sich dann nicht mehr, so dass man es hier mit einer reinen racemischen Form zu tun hat, die jedenfalls dem schwerer löslichen rechtsdrehenden Alkin entspricht, mit dem sie soviel Aehnlichkeit zeigt, wie auch aus den Eigenschaften der nachher beschriebenen Salze hervorgeht. Sie dürfte demnach als $\left(\begin{smallmatrix} + & - \\ - & + \end{smallmatrix}\right)$ Razemform anzusprechen sein.

Das salzsaure Salz.

Das salzsaure Salz ist nicht, wie von dem Chlorhydrat des Gemisches der beiden racemischen Formen bisher angenommen wurde, syrupös, sondern eine gut krystallisierte Substanz, die ebenso wie das Chlorhydrat der aktiven Form aus Aceton in schönen Nadeln auskrystallisiert, die jedoch in diesem Lösungsmittel etwas leichter löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt nach einmaligem Umkrystallisieren bei 105—106°.

Das Goldsalz.

Das Goldsalz der reinen Racemform fällt ebenso wie das der aktiven Form zunächst ölig aus, erstarrt aber bald zu schönen Blättchen, die den Schmelzpunkt 92° haben. Der Schmelzpunkt dieser reinen racemischen Form liegt somit bedeutend niedriger, als der des bereits beschriebenen Goldsalzes des Gemisches beider Racemkörper (136°). Dieselbe Beobachtung habe ich auch bei den aktiven Alkinen gemacht, indem das Goldsalz der reinen rechtsdrehenden Form, wie schon erwähnt, bei 99° schmilzt, während der Schmelzpunkt des Goldsalzes aus dem linksdrehenden Gemische der beiden diastereomeren Alkine bei 124° liegt.

Zum Schluss möchte ich noch eine kleine Tabelle folgen lassen, welche die ähnlichen Eigenschaften des aktiven rechtsdrehenden α-Pipecolylmethylalkins und des entsprechenden Racemkörpers einerseits, sowie die von beiden beträchtlich divergierenden Konstanten des Conhydrins andererseits besonders deutlich veranschaulicht.

	(− +) Form des α-Pipecolyl-methylalkins	$\binom{- +}{+ -}$ Racemform des α-Pipecolyl-methylalkins	Conhydrin
Smp.	84°—86°	75°—76°	120°—121°
in kaltem absolutem Aether löslich	sehr leicht	sehr leicht	schwer
salzsaures Salz	luftbeständig Nadeln Smp. 141°—142°	luftbeständig Nadeln Smp. 105°—106°	zerfliesslich
Goldsalz	Smp. 99° sehr leicht in kaltem H_2O löslich	Smp. 92° sehr leicht in kaltem H_2O löslich	Smp. 136° —137° ziemlich schwer in kaltem H_2O löslich

In vorliegender Arbeit ist das zuerst erstrebte Ziel, die Synthese des Conhydrins nicht erreicht worden. Dagegen gab der Versuch einen wichtigen Hinweis auf die Konstitution des Conhydrins, die dann durch anschliessende Versuche endgültig festgelegt worden ist, ebenso wie die des β-Coniceins und des l-Iso-α-allylpiperidins. Als positives Ergebnis hat der Versuch zwei optisch aktive Pipecolylmethylalkine gezeitigt, die an sich den ersten Fall synthetisch erhaltener optisch aktiver Piperidylalkine darstellen. Der Weg, auf dem sie gewonnen worden sind, dürfte vielleicht mit grossem Vorteil angewandt werden bei der Synthese mancher anderen optisch-aktiven Alkine, deren inaktive Formen nicht spaltbar sind, die aber gerade in der aktiven Form in enger Beziehung zu manchen Alkaloiden stehen.

Lebenslauf.

Ich, Reinhold Eugen Tschunke, geb. den 2. Dez. 1885 zu Gleiwitz, bin der Sohn des Rendanten Reinhold Tschunke und seiner Ehefrau Valeska, geb. Hasenberg. Meinen ersten Unterricht erhielt ich in einer Volksschule zu Breslau. Ostern 1896 trat ich in die Sexta des Realgymnasiums am Zwinger zu Breslau ein, das ich Ostern 1905 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich an der hiesigen Universität dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen. Am 26. Juli 1907 bestand ich das Verbandsexamen und am 22. Mai 1909 das Examen rigorosum. Seit dem 1. April dieses Jahres bin ich als Assistent am chemischen Institut der hiesigen Universität tätig.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren und Dozenten:

Ahrens, Baumgartner, Ebbinghaus, Frech, Gadamer, Hertz, Hintze, Kneser, Kühnemann, Ladenburg, Löffler, Lummer, Rosanes, Sachs, Sackur, Sturm.

Ihnen allen sage ich meinen herzlichsten Dank.